



Universidade do Porto

FEUP Faculdade de Engenharia

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Estudo de Alternativas de Valorização de Resíduos de Etil-Vinil-Acetato (EVA) na Indústria do Calçado

Diana Maria Pereira Pedras da Cruz Lopes

Dissertação submetida para obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE – RAMO DE PROJETO

Presidente de Jurí: António Manuel Antunes Fiúza

(Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

Orientador académico: Joana Maia Moreira Dias

(Assistente Convidada do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

Orientador na empresa: Rui Jorge Santos Russo

(Diretor industrial da empresa - Procalçado – Produtora de Componentes para Calçado, S.A.)

Porto, setembro de 2012

“Discovery consists of seeing what everybody has seen and thinking what nobody has thought” Albert Szent-Gyorgyi quotes (Hungarian Biochemist, 1937 Nobel Prize for Medicine, 1893-1986)

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2011/2012

Editado por

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO
Rua Dr. Roberto Frias
4200-465 PORTO
Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

Correio eletrónico: feup@fe.up.pt

Endereço eletrónico: <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a *Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente – 2011/2012 – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2012*.

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respetivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Agradecimentos

É com profunda gratidão que expresso aqui o meu reconhecimento a todos aqueles que tornaram possível a realização deste trabalho.

Gostaria, em primeiro lugar, de agradecer aos orientadores:

- Doutora Joana Dias, pelo apoio, disponibilidade demonstrada, confiança transmitida apoio técnico e científico ao longo de todas as fases tornando assim possível a concretização deste trabalho.

- Engenheiro Rui Russo, pelo incentivo, colaboração, sugestões e críticas técnicas e científicas partilhadas ao longo da realização do trabalho. Foi uma ajuda indispensável para concretizar o meu estudo.

Gostaria ainda de agradecer:

- Doutora Maria José Ferreira, pelo apoio incondicional demonstrado em todos os momentos. Obrigada por tornar possível e fornecer alguns recursos para a realização da minha dissertação.

- Doutora Idalina Morgado pelo apoio fornecido ao longo da realização deste trabalho.

- Doutora Isabel Garcia, pela boa receção e apoio fornecido ao longo da atividade desenvolvida.

- Doutora Helena Ferreira pela contribuição prestada durante a realização do trabalho.

- Isabel Gonçalves, pela ajuda e esclarecimentos prestados na parte experimental do trabalho.

- Professora Cidália Botelho pelos conselhos e apoio concedidos nos momentos em que mais necessitei.

- Professor Fernão Magalhães pelos esclarecimentos prestados no início do meu trabalho.

Uma palavra de apreço especial para as instituições que me receberam e participaram, nomeadamente:

-Centro Tecnológico do calçado

-Procalçado – Produtora de Componentes para Calçado, S.A

E, por último, mas também muito importante agradeço:

Aos amigos, em particular, à Carolina Lucas, à Carolina Passeira, à Joana Correia, à Maria João Fernandes, à Susana Santos e à Vânia Morais pela amizade paciência e compreensão sempre manifestadas.

Aos meus pais, Filomena e Vítor e ao meu irmão André, a minha mais profunda gratidão pelo apoio incondicional e carinho manifestados em todos os momentos da realização desta dissertação.

Siglas e abreviaturas

CTCP – Centro Tecnológico do Calçado de Portugal

EVA – Etil-vinil-acetato

NR – “Natural Rubber” - Borracha Natural

NR_não_V – Borracha Natural não Vulcanizada

NR_V – Borracha Natural Vulcanizada

B_T – Borracha Termoplástica

NBR – “Nitrile-butadiene rubber” - Borracha Nitrílica

PERAGRI – Plano Estratégico dos Resíduos Agrícolas

PERH – Plano Estratégico dos Resíduos Hospitalares

PERSU II – Plano Estratégico de Resíduos sólidos Urbanos II

PESGRI – Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais

Phr – “Parts per hundred rubber” – partes de um determinado composto por 100 partes de borracha pura.

PNAPRI – Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais

PNGR – Plano Nacional de Gestão de Resíduos.

PRERESI – Projecto de Prevenção de Resíduos Industriais

PPRU – Programa de Prevenção de Resíduos Urbanos

PVC – Poli cloreto de vinil

PU – Poliuretano

PU_T – Poliuretano Termoplástico

RU - Resíduo (s) urbano (s)

SBR – “Styrene-butadiene rubber” - Borracha de Butadieno Estireno

Sumário

O presente trabalho teve como objetivo o estudo de alternativas de valorização de resíduos de EVA (etil-vinil-acetato) na indústria do calçado, nomeadamente na empresa Procalçado – Produtora de Componentes para Calçado, S.A. As quantidades deste resíduo encontram-se em crescimento na indústria do calçado e, deste modo, procura-se um destino de valorização adequado, de preferência, com vista à sua reintrodução no processo de produção. A revisão bibliográfica permitiu encontrar como alternativa mais interessante de valorização a produção de compósitos (mistura do EVA resíduo com um elastómero como por exemplo borracha natural (NR), Borracha de Butadieno Estireno (SBR) e Borracha Nitrílica (NBR) através de um meio mecânico, químico ou térmico. Neste trabalho, optou-se pelo primeiro método, permitindo a utilização de recursos já existentes na empresa e a reintrodução do resíduo como matéria-prima para produção de solas.

O EVA resíduo foi moído (misturador de rolos) e misturado em teores de 0, 10 e 20 phr em formulações elastoméricas diferentes (NR, NBR e SBR) produzindo-se numa primeira fase placas vulcanizadas deste material. A estas efetuaram-se 7 ensaios nomeadamente reometria, flexão, rasgamento, tração, densidade, abrasão e dureza. No ensaio de reometria verificou-se que a incorporação de EVA não produziu alterações significativas nas misturas que justificassem o ajustamento na sua formulação. No ensaio de flexão praticamente não se verificaram alterações com a incorporação de EVA na medida em que todos os resultados obtidos mostraram ser muito inferiores ao limite máximo de $0,10 \text{ mm.Kciclo}^{-1}$ definido pelo CTCP (Centro Tecnológico do Calçado de Portugal). Quanto ao ensaio de tração constatou-se que a introdução de EVA não colocou em causa a sua utilização na produção de solas com valores sempre superiores ao definido pelo CTCP ($> 8 \text{ MPa}$). Também nos ensaios de densidade, os resultados não apresentaram desvios significativos, assim como os resultados de abrasão e dureza.

De acordo com os resultados obtidos, foi realizado um estudo mais aprofundado do teor de 20 phr dos diferentes elastómeros, através da produção industrial de solas, tendo-se realizado às mesmas ensaios de flexão, rasgamento, tração, densidade, abrasão e dureza com vista à sua utilização. Verificou-se mais uma vez que os ensaios de flexão, densidade, abrasão e dureza não colocaram em causa a sua valorização. Os resultados de rasgamento corresponderam aos ensaios em que se verificaram alterações mais pronunciadas, no entanto, encontraram-se acima do limite mínimo definido pelo CTCP (8 N.mm^{-1}). Apenas no ensaio de tração é que se verificou para a mistura de Borracha de Butadieno Estireno no teor de 20 phr que o resultado obtido se encontrou abaixo do limite mínimo (8 MPa).

Os resultados confirmaram a possibilidade de reintrodução de resíduo EVA na Empresa Procalçado – Produtora de Componentes para Calçado, S.A; a mistura de 20 phr com borracha natural apresentou os melhores resultados, sendo apenas necessário aprofundar os estudos de aplicação dos processos à escala industrial, nomeadamente tendo em consideração os resultados obtidos para o ensaio de tração e rasgamento nos protótipos de solas produzidos.

Abstract

This work aims the study of EVA (*Ethyl Vinyl Acetate*) waste valorization alternatives in the footwear industry, in particular in the company *Procalçado – Produtora de Componentes para Calçado, S.A.* The quantities of these residues are a growing concern in this industry and, therefore, the search for recovery alternatives, preferably the ones which allows its reintroduction in the production process is underway. The literature, allowed to find as the most interesting alternative of recovery the composite production (mixture of EVA residue with an elastomer for example natural rubber(NR), Nitrile-butadiene rubber (NBR) and Styrene-butadiene rubber(SBR) via mechanical, chemical or thermal means. In the present work, the first method was chosen allowing the use of existent resources, avoiding additional costs, as well as the reintroduction of EVA waste as raw material for the production of soles.

The EVA waste was ground (roller mixer) and mixed at levels of 0, 10 and 20 phr with three different elastomer formulations (NR, NBR and SBR) producing in a first stage vulcanized plates of this material, further characterized. Seven parameters were measured (rheometry, bending, tear, tensile, density, hardness and abrasion) in the samples obtained from each plate. The rheometry test showed few changes with the incorporation of EVA that wouldn't justify a formulation adjustment. The modifications in the flexion test were barely noticeable since the results obtained were far from the maximum limit establish by CTCP (*Centro Tecnológico do Calçado*) of 0,10 mm/ Kcycle. Regarding the tensile test, it was found that the introduction of EVA didn't impair its use in the production of soles, with values being always higher than the minimum limit defined by CTCP ($> 8 \text{ MPa}$). In the density, abrasion and hardness tests the results also showed no significant deviations.

According to the results, further studies of the incorporation of 20 phr in the different elastomers mixtures were conducted, through the industrial production of soles. The same tests, namely tear, tensile, density, hardness and abrasion were performed in the industrially processed soles. It was found again that the flexion test, density, hardness and abrasion didn't put into question its incorporation. The results of tear tests showed higher variations. Despite that fact, results were found to be above the minimum limit set by CTCP (8 N.mm^{-1}). Only in the tensile test for the mixture of SBR using 20 phr, the obtained result was below the minimum limit (8 MPa). The results confirmed the possibility of reintroducing EVA waste in the Company *Procalçado – Produtora de Componentes para Calçado, S.A.*, and the mixture of natural rubber with 20 phr showed the best results. It is found to remain necessary to deeply study the application at the industrial scale, particularly taking into account the results obtained for the tensile test and tear strength on the produced prototype soles.

Índice

Agradecimentos	iv
Siglas e abreviaturas	vi
Sumário	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	ix
1. Introdução	11
1.1 Enquadramento.....	11
1.2 Objetivos	21
1.3 Estrutura e organização da dissertação	21
2. Estado da Arte	23
2.1 Polímeros.....	23
2.1.1 Conceitos.....	23
2.1.2 Reações de Polimerização: Adição e Condensação	26
2.1.3 Propriedades dos polímeros	26
2.1.4 Aditivos.....	36
2.2. Novos materiais: os compósitos	38
2.3. EVA	43
2.3.1. EVA	43
2.3.2. Métodos de produção	45
2.3.3. Propriedades do EVA.....	46
2.3.4. EVA na Indústria Calçado	48
2.3.5. Elastómeros: NR, NBR, SBR	50
2.3.6. Soluções de Eliminação e Valorização.....	53
3. Materiais e Métodos	59
3.1 Processamento das Placas	59
3.1.1 Materiais	59
3.1.2 Protocolo	59
3.2 Ensaio nas placas	62
3.2.1 Reometria.....	64
3.2.2 Ensaio de flexão.....	65

3.2.3	Ensaio de Rasgamento	65
3.2.4	Ensaio de Tração	67
3.2.5	Ensaio para determinação da Densidade.....	68
3.2.6	Abrasão.....	69
3.2.7	Ensaio de dureza	70
3.2.8	Envelhecimento.....	71
3.3	Processamento de Placas 30%	71
3.4	Aplicação das misturas na produção de solas.....	72
3.4.1	Produção de solas e preparação dos provetes	72
3.4.2	Ensaio.....	74
4.	Resultados e discussão	75
4.1	Ensaio em placas.....	75
4.1.1	Reometria.....	75
4.1.2	Ensaio de flexão.....	81
4.1.3	Ensaio de Rasgamento	81
4.1.4	Ensaio de Tração	84
4.1.5	Densidade.....	91
4.1.6	Abrasão.....	91
4.1.7	Dureza	93
4.2	Ensaio em solas.....	95
4.2.1	Ensaio de flexão.....	95
4.2.2	Ensaio de rasgamento	95
4.2.3	Ensaio de tração	97
4.2.4	Densidade.....	99
4.2.5	Abrasão.....	100
4.2.6	Dureza	102
4.3	Discussão geral do trabalho e resultados obtidos	103
5.	Conclusão	105
6.	Sugestões para trabalhos futuros	107
7.	Bibliografia	109
ANEXOS	i	
ANEXO A – Enquadramento		ii
ANEXO B - Polímeros		iii

ANEXO C – Cálculos relativos às misturas efetuadas	vii
ANEXO D – Ensaio de Reometria	
viii	
ANEXO E – Ensaio de rasgamento nas placas	xi
ANEXO F – Ensaio de carga e alongamento na rotura nas placas.	xxxi
ANEXO G – Ensaio de carga e alongamento na rotura relativos às solas	xliii
ANEXO H – Ensaio de rasgamento nas solas	xlix
ANEXO I – Resultados brutos relativos à densidade das misturas nas placas.	lv
ANEXO J – Resultados brutos relativos à densidade das misturas nas placas envelhecidas.	lvi
ANEXO K – Resultados brutos relativos à abrasão das misturas nas placas.	lvii
ANEXO L – Resultados brutos relativos à abrasão das misturas nas placas envelhecidas.....	lviii
ANEXO M – Resultados brutos relativos à densidade das misturas nas solas.	
lix	
ANEXO N – Resultados brutos relativos à dureza das misturas nas placas e nas solas.	lx
ANEXO O – Resultados brutos relativos à abrasão das misturas nas solas.	lxi

Lista de Figuras

FIGURA 1 – Hierarquia do nível de planeamento no setor dos resíduos.....	12
FIGURA 2 - Percentagem dos trabalhadores da indústria por concelho em 2009.....	14
FIGURA 3 – Percentagem de resíduos de EVA da empresa Procalçado – Produtora de Componentes para Calçado, S.A em 2011, no 2.º, 3.º e 4.º trimestre.....	20
FIGURA 4 - Principais aplicações a nível mundial dos polímeros para o ano de 2003 [19].....	23
FIGURA 5 – Representação esquemática de ligações cruzadas.	25
FIGURA 6 - Ensaio de flexão.	28
FIGURA 7 – Força de tração a que se sujeita o provete.	29
FIGURA 8 – A : Diagrama <i>tensão-deformação</i> em que a) <i>limite de escoamento</i> , b) <i>tensão de tração</i> e c) rutura [39]; B: Comportamento típico de polímeros em que a) – polímero frágil ; b) – plástico; c) – elástico (elastómero).	30
FIGURA 9 – Durómetro da empresa Procalçado.	31
FIGURA 10 – Reómetro oscilatório da Procalçado.	34
FIGURA 11 – Relação entre momento da força (lbnf.in) e o tempo (min).....	35
FIGURA 12 - Exemplos de Estruturas diferentes de <i>crosslink</i> em que 1 – monossulfídica; 2 - dissulfídica e 3 – polisulfídica.	38
FIGURA 13 – Classificação dos compósitos tendo em conta a matriz a) ou o reforço b).....	39
FIGURA 14 - Evolução da importância dos materiais.	40
FIGURA 15 – Esquema dos métodos de reciclagem de compósitos termofixos.	41
FIGURA 16 – Processo de Solvólise.	42
FIGURA 17 - Monómero de etileno.....	43
FIGURA 18 - Monómero de acetato de vinilo.	44
FIGURA 19 – Polimerização do EVA.	44
FIGURA 20 - Relação entre a quantidade em vinil-acetato e a cristalinidade.....	47
FIGURA 21 – Mecanismo de reticulação do EVA.....	49
FIGURA 22 – Injeção por moldagem.	50
FIGURA 23 - <i>Hevea brasiliensis</i>	51
FIGURA 24 – Fórmula estrutural do NBR.	52
FIGURA 25 – Fórmula estrutural do SBR	53
FIGURA 26 – A: Puff construído a partir de resíduos de EVA; B: Produção de desenhos artesanais a partir de resíduos de EVA.	58
FIGURA 27 – A: NR; B: NBR; C: SBR.	60
FIGURA 28 – A: Resíduo EVA; B: EVA moído	61
FIGURA 29 – Misturador de rolos.	62
FIGURA 30 – A: Placa cortada; B: Prensa; C: Placas expandidas.	62
FIGURA 31 - Cortantes a) ROSS) e b) CRT-15 utilizados no corte dos provetes para cada placa.	63
FIGURA 32 – Balancé utilizado no corte das placas.	63
FIGURA 33 - Lixadora Lirel Lima Resel, Lda.	64
FIGURA 34 – Craveira e luvas usadas no desbaste dos corpos de prova.	64
FIGURA 35 – A: Furo dos provetes através de um Formão; B: Flexómetro	65
FIGURA 36 – A: Corte dos provetes com cortante a) CRT-08; B: Provetes desgastados entre 1,80 e 2,20 mm.....	66
FIGURA 37 – A: Comparador de espessura; B: dinamómetro.....	66
FIGURA 38 – Corte dos provetes para o ensaio de tração através do cortante a) CRT-06.	67

FIGURA 39 – introdução do provete no dinamómetro.	67
FIGURA 40 - Procedimento seguido para os ensaios de tração, flexão e rasgamento.	68
FIGURA 41 – A: 1ª amostra no <i>gobelet</i> contendo álcool; B: Pesagem do picnómetro com água destilada; C: Picnómetro com água destilada e a amostra.	69
FIGURA 42 – A :Equipamento para obtenção das amostras para abrasão; B: Preparação das amostras para pesagem.	69
FIGURA 43 – A: Máquina de abrasão; B: Colocação dos dois milímetros de fora.....	70
FIGURA 44 – A: Aspirador; B: Escova	70
FIGURA 45 – Durómetro.	71
FIGURA 46 – Placa de 30 phr de SBR.....	72
FIGURA 47 – A :Misturador de rolos; B: Solas produzidas de cada material.	73
FIGURA 48 – A: Corte das solas longitudinais; B: Corte das solas transversais.....	73
FIGURA 49 - Curva reométrica para a mistura L159/NR que relaciona o momento da força com o tempo (min).	76
FIGURA 50 - Grau de reticulação das misturas de L159/NR.....	77
FIGURA 51 - Curva reométrica relativa à mistura de N383/NBR.	77
FIGURA 52 - Grau de reticulação da mistura N383/NBR.....	79
FIGURA 53 - Curva reométrica relativa à mistura L120/SBR que relaciona o momento da força (IBf.in) com o tempo (min).	79
FIGURA 54 - Grau de reticulação para a mistura L120/SBR.	81
FIGURA 55 - Força média obtida no ensaio de rasgamento para os provetes longitudinais.	83
FIGURA 56 - Força média obtida no ensaio de rasgamento para os provetes transversais.	83
FIGURA 57 - Resultados obtidos para a carga de rotura nos provetes longitudinais.....	87
FIGURA 58 - Resultados obtidos para a carga de rotura nos provetes transversais	88
FIGURA 59 - Alongamento na rotura relativo aos provetes longitudinais.	89
FIGURA 60 - Alongamento na rotura relativo aos provetes transversais.	89
FIGURA 61 - Módulo a 300% para os provetes longitudinais.....	90
FIGURA 62 - Módulo a 300% para os provetes transversais.	90
FIGURA 63 - Valores de abrasão obtidos.	93
FIGURA 64 - Resultados obtidos relativos à dureza.	94
FIGURA 65 – Resultados relativos ao ensaio de rasgamento das solas e das placas.	96
FIGURA 66 – Molde da placa e da sola.....	96
FIGURA 67 – Comparação dos resultados obtidos de carga de rotura nas placas e nas solas.	97
FIGURA 68 – Alongamento na rotura de cada material.	98
FIGURA 69 – Comparação dos resultados obtidos no módulo a 300% entre as solas e as placas.....	99
FIGURA 70 - Comparação dos resultados obtidos de densidade entre as solas e as placas.	100
FIGURA 71 – Comparação de resultados entre as solas e as placas no ensaio de abrasão.	101
FIGURA 72 – Comparação dos resultados obtidos entre as solas e as placas para o ensaio de dureza. .	102
FIGURA 73 - Fluxograma simplificado da origem dos polímeros.	III
FIGURA 74 - Arranjo amorfo e semi-cristalino..	III
FIGURA 75 - Fluxo de um fluido entre duas placas por aplicação de uma força sobre uma das placas.	IV
FIGURA 76 – Diferentes comportamentos da curva dependendo do material em estudo [138].	IV
FIGURA 77 – Combinação das propriedades do reforço e da matriz.	V
FIGURA 78 – 1: Formação de micelas; 2: migração do monómero para o interior da micela; 3: Início da reação de polimerização com radical.	VI
FIGURA 79 – Diagrama representativo do processo geral.	VI
FIGURA 80 - Ficha de resultados relativa às misturas de L159/NR.	VIII
FIGURA 81 - Ficha de resultados relativa às misturas de N383/NBR.	IX
FIGURA 82 - Ficha de resultados relativa às misturas de L120/SBR.....	X

FIGURA 83 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 1 - L159/NR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2: provetes longitudinais e amostras 3, 4: provetes transversais).	XI
FIGURA 84 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 1 - L159/NR com 0 phr de EVA (amostra 1 : provete longitudinal e amostra 2: provete transversal).	XII
FIGURA 85 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 2 - L159/NR com 10 phr de EVA (amostra 1 e 2: provete longitudinal e amostra 3 e 4: provete transversal).....	XIII
FIGURA 86 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 2 - L159/NR com 10 phr de EVA (amostra 1 : provete longitudinal e amostra 2: provete transversal)	XIV
FIGURA 87 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 3 - L159/NR com 20 phr de EVA (amostra 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).....	XV
FIGURA 88 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 4 – N383/NBR com 0 phr de EVA (amostra 1, 2: provetes longitudinais e amostras 3, 4: provetes transversais)	XVI
FIGURA 89 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 4 – N383/NBR com 0 phr de EVA (amostra 1: provete longitudinal e amostra 2: provetes transversal)	XVII
FIGURA 90 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 5 – N383/NBR com 10 phr de EVA (amostras 1, 2: provetes longitudinais e amostras 3, 4: provetes transversais).....	XVIII
FIGURA 91 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 5 – N383/NBR com 10 phr de EVA (amostra 1: provete longitudinal e amostra 2: provete transversal).....	XIX
FIGURA 92 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 6 – N383/NBR com 20 phr de EVA (amostra 1: provete longitudinal e amostra 2: provete transversal).....	XX
FIGURA 93 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 6 – N383/NBR com 20 phr de EVA (amostras 1,2: provetes longitudinais e amostras 3, 4: provetes transversais).....	XXI
FIGURA 94 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 7 – L120/SBR com 0 phr de EVA (amostras 1,2: provetes longitudinais e amostras 3, 4: provetes transversais).	XXII
FIGURA 95 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 7 - L120/SBR com 0 phr de EVA (amostra 1: provetes longitudinal e amostra 2: provete transversal.	XXIII
FIGURA 96 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 8 - L120/SBR com 10 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais.	XXIV
FIGURA 97 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 9 - L120/SBR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2: provetes longitudinais e amostras 3, 4: provetes transversais).....	XXVI
FIGURA 98 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 9 - L120/SBR com 20 phr de EVA (amostra 1: provete longitudinal e amostra 2: provete transversal).....	XXVI
FIGURA 99 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 10 - L159/NR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais.	XXVIII
FIGURA 100 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 11 - 383/NBR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais.	XXIX
FIGURA 101 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 12 - L120/SBR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais.	XXX
FIGURA 102 - Ficha de resultados de carga de rotura relativo à mistura de referência 1 - L159/NR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).	XXXI
FIGURA 103 - Ficha de resultados de carga de rotura relativo à mistura de referência 2 - L159/NR com 10 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).	XXXII
FIGURA 104 - Ficha de resultados de carga de rotura relativo à mistura de referência 3 - L159/NR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).	XXXIII
FIGURA 105 - Ficha de resultados de carga de rotura relativo à mistura de referência 4 – N383/NBR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).	XXXIV

FIGURA 106 - Ficha de resultados de carga de rotura relativo à mistura de referência 5 – N383/NBR com 10 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).	XXXV
FIGURA 107 - Ficha de resultados de carga de rotura relativo à mistura de referência 6 – N383/NBR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).	XXXVI
FIGURA 108 - Ficha de resultados de carga de rotura relativo à mistura de referência 7 – L120/SBR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).	XXXVII
FIGURA 109 - Ficha de resultados de carga de rotura relativo à mistura de referência 8 – L120/SBR com 10 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).	XXXVIII
FIGURA 110 - Ficha de resultados de carga de rotura relativo à mistura de referência 9 – L120/SBR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).	XXXIX
FIGURA 111 - Ficha de resultados de carga na rotura relativo à mistura de referência 10 - L159/NR com 20 phr envelhecidas EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).	XL
FIGURA 112 - Ficha de resultados de carga na rotura relativo à mistura de referência 11 – N383/NBR envelhecida com 20 phr EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).	XLI
FIGURA 113 - Ficha de resultados de carga na rotura relativo à mistura de referência 12 – L120/SBR envelhecida com 20 phr EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).	XLII
FIGURA 114 - Ficha de resultados de tração relativo à mistura de referência 1 - L159/NR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes transversais).	XLIII
FIGURA 115 - Ficha de resultados de tração relativo à mistura de referência 2 - L159/NR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes transversais).	XLIV
FIGURA 116 - Ficha de resultados de tração relativo à mistura de referência 3 – N383/NBR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2, 5: provetes transversais).	XLV
FIGURA 117 - Ficha de resultados de tração relativo à mistura de referência 4 –N383/NBR com 20 phr de EVA (amostras 1, 3, 4: provetes transversais).	XLVI
FIGURA 118 - Ficha de resultados de tração relativo à mistura de referência 5 – L120/SBR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes transversais).	XLVII
FIGURA 119 - Ficha de resultados de tração relativo à mistura de referência 5 – L120/SBR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes transversais).	XLVIII
FIGURA 120 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 1 – L159/NR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais).	XLIX
FIGURA 121 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 2 – L159/NR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais).	L
FIGURA 122 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 3 – N383/NBR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais).	LI
FIGURA 123 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 4 – L159/NR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais).	LII
FIGURA 124 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 5 – L120/SBR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais).	LIII
FIGURA 125 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 6 – L120/SBR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais).	LIV

Lista de Tabelas

TABELA 1 – Evolução dos materiais usados na produção do calçado.	15
TABELA 2 – Quantidade de resíduos produzidos por subsetor no ano de 1998 [8].	16
TABELA 3 – Quantidades, tipologia e destino dos principais resíduos produzidos na empresa Procalçado – Produtora de Componentes para Calçado, S.A.).	19
TABELA 4 - Variação das propriedades do EVA em função do conteúdo acetato de vinilo.	48
TABELA 5 - Constituintes típicos da Borracha natural.	51
TABELA 6 – Quantidade de final em cada mistura para os teores de 10 e 20 phr por elastômero.	60
TABELA 7 – Designação das amostras a efetuar para cada mistura.	60
TABELA 8 – Quantidades de EVA a adicionar a cada um dos elastômeros.	71
TABELA 9 – Referências atribuídas a cada material.	73
TABELA 10 – Resultados obtidos do ensaio de reometria para as misturas de L159/NR.	76
TABELA 11 – Resultados obtidos do ensaio de reometria para as misturas de NBR/N383.	78
TABELA 12 – Resultados obtidos para o ensaio de reometria para a mistura de L120.	80
TABELA 13 – Resultados relativos ao ensaio de rasgamento.	82
TABELA 14 – Resultados relativos ao ensaio de tração.	85
TABELA 15 – Resultados relativos ao ensaio de tração.	86
TABELA 16 – Resultados relativos ao ensaio de densidade.	91
TABELA 17 – Densidades obtidas nos provetes das misturas envelhecidos.	91
TABELA 18 – Resultados relativos ao ensaio de abrasão.	92
TABELA 19 - Resultados relativos ao ensaio de abrasão nas amostras envelhecidas.	93
TABELA 20 – Resultados obtidos relativos ao ensaio de dureza.	94
TABELA 21 – Resultados obtidos no ensaio de rasgamento nas solas.	95
TABELA 22 – Resultados do ensaio de tração relativos às solas	97
TABELA 23 – Resultados relativos ao ensaio da densidade nas solas.	100
TABELA 24 – Resultados para o ensaio de abrasão nos provetes provenientes das solas.	101
TABELA 25 - Medições de dureza efetuadas nas solas.	102
TABELA 26 – Quantidades de resíduos para o ano de 1998 de acordo com a fonte geradora e o respetivo código LER.	II
TABELA 27 – Quantidade de EVA a adicionar para os teores de 10 e 20 phr para cada elastômero.	VII
TABELA 28 - Resultados brutos relativos à densidade das misturas nas placas.	LV
TABELA 29 - Resultados brutos relativos à densidade das misturas nas placas envelhecidas.	LVI
TABELA 30 - Resultados brutos relativos à abrasão das misturas nas placas.	LVII
TABELA 31 - Resultados brutos relativos à abrasão das misturas nas placas envelhecidas.	LVIII
TABELA 32 - Resultados brutos relativos à densidade das misturas nas solas.	LIX
TABELA 33 - Resultados brutos relativos à dureza das misturas nas placas.	LX
TABELA 34 - Resultados brutos relativos à dureza das misturas nas solas.	LX
TABELA 35 - Resultados para o ensaio de abrasão nos provetes provenientes das solas.	LXI

1. Introdução

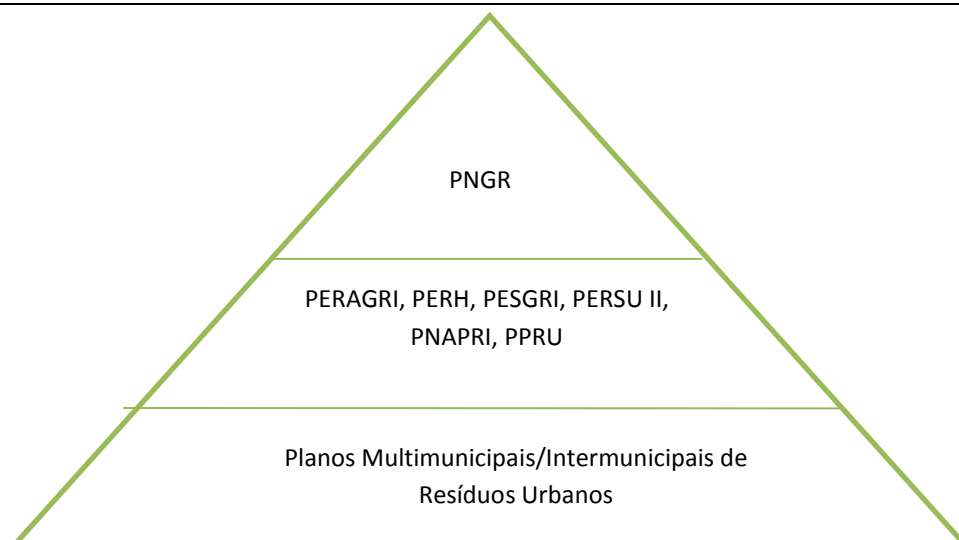
1.1 *Enquadramento*

O forte desenvolvimento tecnológico que se verifica na sociedade atual resulta num acréscimo desmesurado de resíduos produzidos, e, por conseguinte, numa maior visibilidade de problemas de degradação ambiental relacionados. É esta maior notoriedade, no que respeita a problemas ambientais, que conduziu a uma maior pressão social no sentido de implementar medidas e sistemas que suportem as atividades humanas e os resíduos delas resultantes, sem colocar em risco o ambiente. Desta forma, verifica-se a participação de indústrias produtoras de resíduos na adoção destas políticas do ambiente centradas principalmente, e, sempre que possível por ordem hierárquica, na sua redução, reutilização, recuperação e eliminação [1].

No sentido de se assegurar essa correta gestão dos resíduos, desenvolveram-se instrumentos, sendo importante referir a nível comunitário a Diretiva n.º 2008/98/CE (Diretiva Quadro dos Resíduos) do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de Novembro de 2008 e a nível nacional o Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de Junho, que resulta da transposição da referida diretiva e realiza a alteração do Decreto-Lei n.º 178/2006. Este novo Decreto estabelece a elaboração de um Plano Nacional de Gestão de Resíduos que por sua vez fixa objetivos estratégicos e orienta os planos de gestão dos resíduos, nomeadamente de acordo com as diferentes tipologias (resíduos sólidos urbanos, industriais, agrícolas e hospitalares). A Figura 1 apresenta a ordem hierárquica dos referidos planos, desde um nível mais particular (planos municipais e intermunicipais), de acordo com a tipologia de resíduos até um nível mais global/Nacional (PNGR) [2] [3].

Os resíduos industriais compreendem todos os resíduos gerados em atividades industriais, bem como os que resultem das atividades de produção e distribuição de eletricidade, gás e água. Podem ser classificados em perigosos ou banais (não perigosos) caso apresentem ou não características de perigosidade para a saúde ou ambiente (identificados na Lista Europeia de Resíduos) [4].

No que diz respeito às atividades industriais, a gestão dos resíduos que delas resultam rege-se nomeadamente pelo PESGRI e PNAPRI, referidos na Figura 1.



PNGR – Plano Nacional de Gestão de Resíduos, PERAGRI - Plano Estratégico dos Resíduos Agrícolas, PERH - Plano Estratégico dos Resíduos Hospitalares, PESGRI - Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais, PERSU II - Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos, PNAPRI – Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais, PPRU – Programa de Prevenção de Resíduos Urbanos.

Figura 1 – Hierarquia do nível de planeamento no setor dos resíduos, Adaptado de Ribeiro, Paulo et al. [2]

O primeiro define os princípios estratégicos a que a gestão deste tipo de resíduos deve obedecer em Portugal tendo como principal prioridade o seguimento da ordem hierárquica acima referida (prevenção, reutilização e reciclagem e ainda eliminação).

A inventariação permanente, assim como o acompanhamento e controlo do movimento dos resíduos é um aspeto focado no plano [4]. A metodologia seguida na elaboração deste plano teve em consideração a classificação das atividades económicas (CAE - REV.2) estabelecida pelo Decreto-Lei nº 182/93 (correntemente em vigor a CAE – VER.3 estabelecida pelo Decreto-Lei n.º 381/2007). No que diz respeito ao PNAPRI, este tem como objetivo principal a redução da quantidade e perigosidade dos resíduos industriais desenvolvendo várias medidas ligadas a quatro grupos principais, nomeadamente: informação (fomento do diálogo entre empresas e institutos), cultura empresarial (identificação, contabilização de custos ambientais e benefícios das medidas tecnológicas de prevenção), ação governativa (regulação, correção do comportamento ambiental das empresas) e ainda mercado e sociedade (promoção do bom relacionamento da empresa geradora de resíduos com a vizinhança)[5].

Salienta-se ainda a elaboração de um projeto pioneiro em Portugal: Projeto PRERESI - Prevenção de Resíduos Industriais, sobre a prevenção de resíduos industriais através do desenvolvimento e demonstração de medidas e tecnologias aplicadas nos processos produtivos [4]. Trata-se de um projeto que envolveu a participação de associações empresariais e desenvolveu 12 casos de estudo que, por sua vez, se encontram distribuídos por sete setores

industriais (Curtumes, indústrias Gráficas e Transformadoras de papel, Madeira e Mobiliário, Metalurgia e Metalomecânica, Têxtil e Vestuário, Tintas e Vernizes). Como impacto deste projeto destaca-se a aplicação de algumas medidas previstas no PNAPRI que contribuíram para a redução de quantidade e perigosidade de resíduos provenientes da atividade industrial nestes setores principais [6].

A indústria do calçado Europeia aufere de uma grande notoriedade no mundo pela sua inovação e alto nível, sendo a Itália, Espanha, Alemanha, Portugal e França os principais responsáveis por essa reputação. Trata-se de um setor que emprega aproximadamente 400 000 pessoas com um volume de negócios a rondar os 16 biliões de euros [7].

A nível nacional, a referida indústria é a que mais se encontra nos mercados internacionais, com a Europa como principal destino das exportações absorvendo cerca de 96% destas. É composta maioritariamente por pequenas e médias empresas localizadas principalmente no norte do país e emprega cerca de 33 000 pessoas. A forte aglomeração geográfica representa um dos aspetos mais marcantes na indústria do calçado, estando principalmente sediada nos eixos de Felgueiras a Barcelos e Oliveira de Azeméis a Santa Maria da Feira estendendo-se para Ovar, Gaia, Arouca e Castelo de Paiva [7-9]. Esta indústria pode ser dividida em três subsectores, o calçado, os componentes para calçado e os artigos de pele.

Na Figura 2 confirma-se a grande atividade nestes concelhos em cada um desses subsectores. No que diz respeito ao ano de 2009 para o subsector do calçado verifica-se uma maior predominância desta atividade em Felgueiras seguindo-se Santa Maria da Feira, Oliveira de Azeméis e Guimarães. Quanto à confeção de componentes para calçado verifica-se uma maior presença deste subsector em Felgueiras, Oliveira de Azeméis e por fim Santa Maria da Feira e Vila Nova de Gaia. Relativamente aos artigos de pele a Figura 2 mostra Alcobaça e Santa Maria da Feira como os locais onde esta atividade é mais intensa, seguindo-se São João da Madeira e Braga.

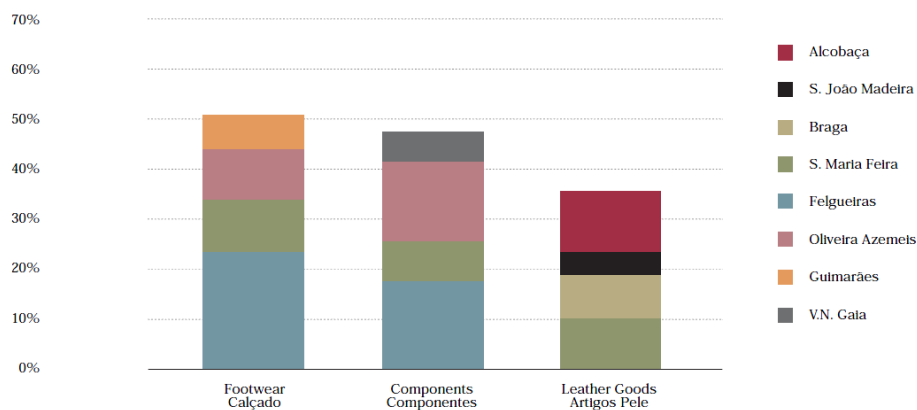


Figura 2 - Percentagem dos trabalhadores da indústria por concelho em 2009 [10].

Na última década tem-se verificado uma ameaça do desaparecimento dos compradores tradicionais a Portugal a favor de mercados mais baratos como a China devido à sua entrada na Organização Mundial do Comércio resultando num retrocesso da indústria portuguesa[11]. Realça-se, no entanto, que apesar desta quebra a indústria portuguesa continua a ter uma importância significativa no mercado Europeu. Isto, uma vez que, dado este panorama, a indústria portuguesa procedeu a uma aposta na reengenharia dos processos de produção que consequentemente permitiu aceitar encomendas de apenas algumas unidades quando no passado só teria capacidade para aceitar encomendas com outra dimensão [9] [10].

A produção de calçado envolve a utilização de uma vasta gama de materiais e processos tecnológicos com vista a originar uma peça capaz de proporcionar conforto, segurança e prazer ao consumidor [12]. O material usado na sua produção tem vindo a sofrer alterações com o passar do tempo, uma vez que tradicionalmente a matéria-prima mais usada era o couro e a borracha natural. Contudo, na última década tem-se vindo a observar a introdução de materiais sintéticos (Tabela 1) [13]. Entre os novos materiais, tais como o policloreto de vinil (PVC) e o poliuretano (PU), destaca-se o etil-vinil-acetato (EVA), cuja utilização resulta, nomeadamente, no resíduo em estudo neste trabalho. Importa referir que os resíduos sólidos produzidos, nomeadamente na produção de solas, provêm fundamentalmente do corte que resulta num excesso de material presente nas extremidades (aparas).

Tabela 1 – Evolução dos materiais usados na produção do calçado. Adaptado de Gorini et al. [13] *.

1930	1940	1950	1960	1970	1980	1990	2000
Couro	Couro	Couro	Couro	Couro	Couro	Couro	Couro
NR_ não_V	NR_não_V, NR_V.	NR_não_ V, NR_V	NR_não_ V, NR_V	NR_não_ V, NR_V	NR_não_ _V, NR_V	NR_não_V, NR_V	NR_não_V, NR_V
			PVC	PVC	PVC	PVC	PVC
				PU	PU	PU	PU
				B_T	B_T	B_T	B_T
				PU_T	PU_T	PU_T	PU_T
*				EVA	EVA	EVA	EVA

*NR_não_V - Borracha Natural não Vulcanizada; NR_V: Borracha Natural Vulcanizada; B_T. Borracha Termoplástica; PU_T - Poliuretano Termoplástico.

No que diz respeito ao couro, resíduo mais abundante, este tem como destino atual a deposição em aterro e têm sido apresentadas várias alternativas de valorização como por exemplo potencial de utilização em compósitos para a indústria do calçado, assim como na produção de materiais para aplicação na construção civil, vertentes que carecem de estudos adicionais [14] [15]. Quanto a resíduos como a borracha (vulcanizada) é possível já enumerar várias alternativas de reciclagem para produção de outros produtos no setor do calçado, nomeadamente em solas, assim como a sua utilização também em compósitos com borracha virgem. Este tipo de reciclagem apresenta ainda uma baixíssima expressão (em 2005, representava entre 3 a 5% do total de resíduos de calçado produzidos). A produção de aglomerados para pisos é uma via também muitíssimo interessante pelas suas propriedades de amortecimento, sendo contudo uma alternativa pouco estudada [14].

No que concerne aos resíduos produzidos, salienta-se que os materiais emergentes (ex: EVA) constituem ainda uma minoria no total de resíduos produzidos no setor do calçado, uma vez que o couro continua a ser o material mais relevante no setor, representando 97,69 % do total de resíduos [9]. Já no que diz respeito ao subsector de componentes de calçado esta predominância não é tão pronunciada verificando-se uma maior utilização de materiais injetados (PVC, PU, Poliestireno, borracha termoplástica) e vulcanizados (borracha natural e sintética, EVA) [13].

Pela Tabela 2 pode-se ter a noção da quantidade de resíduos produzidos em Portugal na indústria do calçado por subsector para o ano de 1998 de um total de cerca de 190 000 t [8].

Tabela 2 – Quantidade de resíduos produzidos por subsetor no ano de 1998 [8].

Subsetor	Quantidade de resíduos (t/ano)		
	Perigosos	Banais	Total
Fabrico de artigos de marroquinaria	910,0	910
Fabrico de calçado	212,9	178 863,2	179 076,1
Fabrico de componentes para calçado	44,0	8 789,4	8833,4
Total	652,9	188 562,6	188 819,5

Os resíduos descritos na Tabela 2 assim como as quantidades (discriminadas no ANEXO A) para o ano de 1998 de acordo com a fonte geradora, e respetivo código LER apresentam-se de seguida[8, 16]:

- ✓ 04 00 00 - Resíduos da indústria do couro e produtos do couro e da indústria têxtil (Fabrico de artigos de Marroquinaria – 752,3 t/ano, Fabrico de calçado - 176 610,2 t/ano, Fabrico de componentes para calçado – 7490,5 t/ano);
- ✓ 13 00 00 - Óleos usados (Fabrico de calçado - 211,2 t/ano, Fabrico de componentes para calçado – 440,0 t/ano);
- ✓ 14 00 00 Resíduos solventes, fluidos de refrigeração e gases propulsores orgânicos utilizados como solventes (Fabrico de calçado – 1,7 t/ano);
- ✓ 15 00 00 Resíduos de embalagens, absorventes, panos de limpeza (Artigos de Marroquinaria – 152,8 t/ano; Fabrico de calçado – 1680,4 t/ano, Fabrico de componentes para calçado – 1250,6 t/ano)
- ✓ 16 00 00 - Resíduos não especificados na LER (Fabrico de calçado – 12,2 t/ano);
- ✓ 19 00 00 - Resíduos de instalações de gestão de resíduos, de estações de tratamento de águas residuais e da água da indústria (Fabrico de componentes para calçado – 3,6 t/ano);
- ✓ 20 00 00 Resíduos urbanos e equiparados incluindo as frações recolhidas seletivamente (Fabrico de calçado - 211,2 t/ano; Fabrico de componentes para calçado – 440,0 t/ano);

Verifica-se ainda que, segundo o INETI [8], para o ano de 1998, do total de resíduos produzidos no subsetor dos componentes para calçado, mais de metade apresentavam um destino desconhecido, cerca de 21% destinavam-se a aterro e 13% para lixeira (atualmente erradicadas). Para reciclagem e valorização eram encaminhados apenas 10% e 3%, respetivamente. A reutilização, assim como a incineração, apresentavam também uma pequena fração, de 0,5% e 0,01%, respetivamente [8]. É esta situação que agora, mais do que nunca, é indispensável alterar, e, para tal, é necessário estudar alternativas de valorização dos resíduos desta indústria.

A presente dissertação enquadra-se na problemática da gestão de resíduos aplicada à empresa Procalçado – Produtora de Componentes para Calçado, S.A. Esta empresa é especializada na produção de solas e outros componentes do calçado e tem-se revelado como a líder europeia no *design* e fabrico das suas peças. A For Ever, principal referência no fabrico de solas constitui uma das marcas exclusivas desta empresa. A partir desta marca, a procalçado é responsável pela produção de 6 milhões de pares de solas o que equivale a um volume de negócios anual de 15 milhões de euros, apresentando, aproximadamente, 240 colaboradores. Salienta-se ainda que 45% da produção corresponde a exportações, nomeadamente para França, Espanha, Alemanha, Áustria, Holanda e África do Sul. Fundada em 1973 possui agora duas unidades fabris, a mais antiga, localizada em Vila Nova de Gaia e uma segunda, mais recente, em São João da Madeira [17, 18].

No que diz respeito aos resíduos produzidos na empresa, as maiores quantidades estão relacionadas com os resíduos de borracha vulcanizada proveniente de solas defeituosas e aparas tais como NR, SBR, NBR, PU, e EVA estando também presentes com alguma expressão resíduos de plástico e papel, embalagens de madeira (paletes) e óleos usados. A Tabela 3 apresenta, para o ano de 2011, os principais tipos de resíduos produzidos na empresa, assim como as suas quantidades e destino. A sua observação permite confirmar a maior predominância dos resíduos vulcanizados representando cerca de metade da totalidade dos resíduos produzidos (359 t). A utilização destes novos materiais tais como o EVA leva à obtenção de uma diferente tipologia de resíduos que não é de todo desprezável. Desta forma é fundamental a realização de estudos que permitam a melhoria contínua da sua gestão.

O destino final dos resíduos de EVA na empresa é a sua utilização como Combustível Derivado de Resíduos (CDR). Para esta utilização, o resíduo de EVA é enviado para Ambitrena-Valorização e Gestão de Resíduos SA na qual se procederá a um conjunto de etapas (ex: trituração, separação) que posteriormente permitem a sua aplicação para co-incineração em fornos de produção de cimento. Terminada a passagem por estas etapas, cumpre os requisitos

de utilização em substituição de combustíveis fósseis, como uma granulometria final inferior a 30 mm, elevado poder calorífico e baixo teor de humidade.

A procura de outra alternativa de valorização por parte da empresa surge do facto de o EVA constituir um material cuja utilização se encontra em ascensão, resultando por isso, num contínuo aumento da quantidade de resíduos produzidos. Para além disso, é um material que apresenta uma massa volúmica muito baixa, ocupando um elevado espaço de armazenamento e acarretando custos significativos de encaminhamento para o seu destino final. Atualmente a empresa realiza um processo de moagem/trituração do material (tendo naturalmente custos associados), contudo, tendo em consideração as quantidades produzidas e o seu expectável aumento, são necessários estudos para que a sua gestão possa ser realizada de forma mais eficiente.

Tabela 3 – Quantidades, tipologia e destino dos principais resíduos produzidos na empresa Procalçado – Produtora de Componentes para Calçado, S.A.).

LER	Resíduo	Quantidade produzida (t)	Transporte	Destino	Proveitos (valorização)	Custos
07 02 99	Mistura de resíduos	89,540	Triu – Técnicas de Resíduos Industriais e Urbanos, S.A	RIMA - Resíduos Industriais Meio Ambiente, S.A		Transporte (valor por carga): 210,00 € Deposição em aterro: 58,00 €/t + 6,00€ (taxa gestão de resíduos/kg + Ecotaxa)
	Solas defeituosas e aparas	108,060	Ambitrena-Valorização e Gestão de Resíduos SA	Ambitrena-Valorização e Gestão de Resíduos SA		Transporte e tratamento: 45,00 €/t
	Solas defeituosas e aparas	42,140	Leircargo - Transportes de Carga, Lda	Unisilo - Reciclagem de Resíduos, Lda		Transporte e tratamento: 50,00 €/t
*B3040 07 02 99		9,231	Transportes Ventura & Fernandes, Lda	Triturados de Goma Cremades Pastor	Transporte e tratamento: 45,00 €/t	-
15 01 03	Embalagens de madeira (Paletes)	11,680	António Manuel da Silva Rodrigues, Lda	António Manuel da Silva Rodrigues, Lda	-	-
20 01 01	Papel e Cartão	0,555	Rui Manuel de Jesus Barbosa	Rui Manuel de Jesus Barbosa	70 €/t	
		1,268	Sucatas Framil Sandim, Lda	Sucatas Framil Sandim, Lda	65 €/t	
13 01 13 *	Outros óleos hidráulicos	6,70	Correia & Correia, Lda	Correia & Correia, Lda	-	-
Total	-	359	-	-	≈2.731 €/t**	≈ -178€/t

*Corresponde à passagem para a designação usada em Espanha uma vez que o destinatário é deste país.

As quantidades produzidas de resíduo de EVA na empresa encontram-se em crescimento. A Figura 3, que apresenta a distribuição percentual de resíduo EVA para o ano de 2011 por trimestre, expressa este aumento. Pela sua observação é possível verificar que apenas no terceiro trimestre ocorreu um decréscimo na quantidade destes resíduos devendo-se provavelmente ao facto de corresponder aos meses em que a produção se encontra mais parada (Julho, Agosto). De salientar que não se encontram contabilizadas as quantidades referentes ao primeiro trimestre e que no final do ano (soma dos trimestres) a quantidade de resíduos de EVA foi de 1 863 kg.

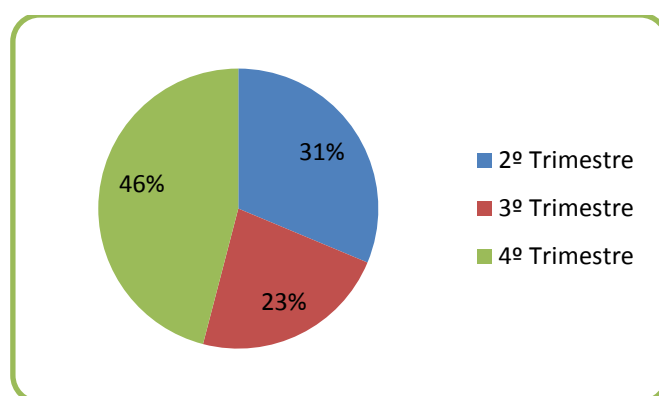


Figura 3 – Percentagem de resíduos de EVA da empresa Procalçado – Produtora de Componentes para Calçado, S.A em 2011, no 2.º, 3.º e 4.º trimestre.

Relativamente às quantidades no ano de 2012, obteve-se, da soma dos dois primeiros trimestres, um total de 1 284 kg de resíduos de EVA. Tendo em consideração que em 2011 se produziram 1007 kg de resíduo EVA, constata-se que o ano de 2012 já apresenta um apreciável aumento da quantidade de resíduos de EVA produzidos em cerca de 21,7 %.

Relativamente ao custo do tratamento e transporte destes resíduos, este correspondia a 45 € em 2011, estando atualmente fixado em 58 €. Importa ainda referir que estes resíduos são dados pelo código LER 07 02 99 na categoria de solas defeituosas e aparas (Tabela 3).

A valorização através de reciclagem desta tipologia de resíduos no processo produtivo apresenta uma elevada relevância, por ser uma opção com maior interesse económico para a empresa, assim como, por ser mais desejável no âmbito da referida hierarquia das operações de gestão dos resíduos.

1. 2 *Objetivos*

O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo de alternativas de valorização de resíduos de EVA (etileno vinil acetato) na indústria do calçado, em particular, na empresa Procalçado – Produtora de Componentes para Calçado, S.A.

Como objetivos específicos enumeram-se: i) realizar uma avaliação do estado da arte relativamente à produção de EVA e alternativas de valorização; ii) estudar o potencial de valorização do EVA na própria indústria através de uma possível reintrodução no processo de produção (fabrico de solas); iii) realizar um conjunto de experiências com mistura de EVA e outros elastómeros para produção de placas e avaliação das suas características de acordo com os requisitos estabelecidos pelo centro tecnológico de calçado (ex. abrasão, dureza, tração, flexão, densidade, envelhecimento); e, iv) selecionar as melhores condições de reintrodução do EVA, realizar ensaios de produção de solas e concretizar a caracterização final com vista à sua utilização.

1. 3 *Estrutura e organização da dissertação*

De forma a permitir uma visão global e estruturada do tema a que a presente dissertação se refere, descreve-se em seguida os principais tópicos tratados em cada capítulo. A presente dissertação encontra-se dividida em oito capítulos, dos quais seis são principais e os dois últimos são referências bibliográficas e anexos, respetivamente.

No primeiro capítulo realiza-se um pequeno enquadramento ao tema onde se descreve a problemática dos resíduos, seguindo-se a descrição da situação da indústria do calçado na Europa e em Portugal, e em particular da empresa Procalçado – Produtora de Componentes para Calçado, S.A, onde a investigação terá lugar, salientando o problema da gestão dos resíduos de EVA. No mesmo capítulo expõe-se também os objetivos e a estrutura do trabalho.

No segundo capítulo realiza-se uma breve introdução aos polímeros (conceitos, classificação, produção e propriedades), descrevem-se os materiais compósitos e o EVA (propriedades, métodos de produção, utilização na indústria do calçado), procedendo-se ainda a uma breve descrição dos materiais que podem ser utilizados para produção de compósitos com os resíduos de EVA, terminando com a revisão da literatura relativamente às diferentes formas de valorização e aplicações do resíduo de EVA.

O terceiro capítulo diz respeito ao procedimento experimental seguido na preparação (materiais necessários) e processamento de placas/solas assim como, o procedimento seguido nos ensaios de caracterização dos materiais obtidos.

No quarto capítulo realiza-se a discussão dos resultados obtidos para cada ensaio nas placas e nas solas.

Posteriormente, no quinto capítulo, enunciam-se as principais conclusões do trabalho.

No sexto capítulo propõem-se algumas recomendações para trabalhos futuros.

2. Estado da Arte

2.1 Polímeros

2.1.1 Conceitos

O presente trabalho incidirá nos materiais com estrutura polimérica (ex: PVC, PU) na empresa Procalçado – Produtora de Componentes para Calçado, S.A, em Portugal. Estes são usados a nível mundial numa vasta gama de produtos desde peças para a indústria automóvel até aplicações de empacotamento na indústria alimentar (Figura 4).

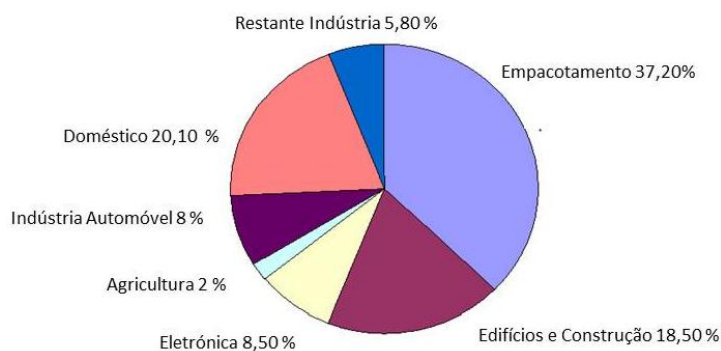


Figura 4 - Principais aplicações a nível mundial dos polímeros para o ano de 2003 [19].

Os requisitos para as diferentes aplicações variam largamente, no entanto, é possível sintetizá-los tendo em conta esta larga gama de condições de serviço.

Atualmente, vários profissionais como químicos, bioquímicos e engenheiros químicos estão envolvidos nalguma fase de ciência polimérica ou tecnológica, sendo por isso esta época, designada frequentemente como a idade dos polímeros [20].

É possível identificar várias classificações de polímeros. De acordo com a origem podem ser [21]:

- ✓ Naturais: existem na natureza como a celulose, encontrada na estrutura fibrosa das plantas;
- ✓ Semi-sintéticos: Produto obtido por transformação química de um polímero natural. Um exemplo é a seda artificial, também conhecida como *rayon*;
- ✓ Sintéticos: São materiais obtidos industrialmente não sendo utilizados quaisquer precursores naturais.

Desde a antiguidade que se têm utilizado polímeros naturais (borracha, âmbar, resina) provenientes de algumas substâncias vegetais e animais. O primeiro polímero sintético foi preparado no início de 1900 com a utilização de fenol e formaldeído para formar resinas e desde então verificou-se um grande desenvolvimento deste tipo de materiais [22]. No entanto, apesar deste progresso, apenas em 1920 se demonstrou que estes são macromoléculas construídas a partir de um número não especificado de moléculas mais pequenas, designadas de monómeros [23].

Os monómeros pertencem maioritariamente a um vasto conjunto de produtos orgânicos (hidrocarbonetos) normalmente produzidos na indústria petroquímica a partir do crude e do gás natural [19]. Segundo Teixeira [24], distinguem-se três etapas na indústria petroquímica (ANEXO B alínea a)), nomeadamente, 1ª, 2ª e 3ª geração. A primeira diz respeito à produção de matéria-prima (monómeros) através da refinação do petróleo. Já a segunda, compreende a transformação da referida matéria em produtos intermédios ou finais, por meio de reações de polimerização. Estes produtos podem ser usados posteriormente na terceira geração, por parte da indústria. Esta última etapa corresponde ao processamento dos polímeros, originando produtos usados no dia a dia como sacos de plástico, recipientes, componentes de calçado entre outros [24]. Os tipos de polimerização, assim como, os métodos em que podem ocorrer serão abordados nos subcapítulos 2.1.2 e 2.3.2 respetivamente. Os processos de fabrico dos produtos finais serão tratados no subcapítulo 2.3.4.

O processo químico em que ocorre a união de monómeros para formar polímeros designa-se por reação de polimerização [20, 22]. Os polímeros podem-se classificar em homopolímeros (ex. polietileno, polipropileno) se na cadeia polimérica o monómero repetido for o mesmo, caso contrário, designam-se por copolímero (ex. nylon, poliéster).

O material polimérico pode ser denominado de acordo com as suas propriedades mais características em [25]:

- ✓ Elastómetros: consistem em polímeros que depois de deformados por uma força voltam à sua forma original. Apresentam algum cruzamento nas cadeias de moléculas “crosslinking” e constituem uma estrutura intermédia entre os termoplásticos e os termofixos discutidos a seguir. A NR, o SBR e NBR constituem exemplos deste tipo de polímero [21, 27].
- ✓ Plásticos: polímeros que uma vez deformados mantêm a forma recém-adquirida, isto é, experimentam uma deformação permanente. O polietileno é um exemplo deste tipo de polímero [21, 27].

- ✓ Fibras: São resistentes, não sendo deformadas facilmente, e por isso, são usadas no fabrico de têxteis. O nylon é uma fibra [21, 27].

É possível ainda identificar a classificação dos plásticos tendo em conta o seu comportamento quando sujeitos a aquecimento, podendo ser:

- ✓ Termoplásticos: necessitam de calor para serem moldados por meios mecânicos. Quando terminado o arrefecimento, mantêm a forma que lhe foi conferida pelo molde, assim como, a rigidez inicial. Importa referir que estes materiais podem ser reaquecidos sem alteração significativa das suas características e consequentemente são passíveis de serem reciclados. O polietileno é um exemplo de um termoplástico [21, 27].
- ✓ Termofixos ou Termoendurecíveis: Após uma determinada reação química as cadeias individuais ligam-se (ligações cruzadas ou “crosslinking”) através de ligações covalentes (por partilha de eletrões entre átomos adjacentes), adquirindo assim, uma forma permanente e com maior dureza. Estas ligações cruzadas (Figura 5) uma vez formadas, resistem ao calor, ao ataque por solventes e podem ocorrer durante a polimerização ou durante o processo de fabrico [28, 29]. É esta particularidade que torna os plásticos rígidos, pois, quando aquecidos não amolecem, e, por isso, uma vez fabricados não podem ser moldados novamente (exemplo: baquelite usado em tomadas). A sua reciclagem é, desta forma, difícil de realizar [21]. O processo de formação das ligações cruzadas (reticulação, *crosslinking* ou cura) é realizado com a adição de agentes (agentes *crosslinking*, de reticulação ou de cura) que propiciam essas ligações durante o processamento. Os agentes reticulação, assim como, os tipos de processamento existentes serão descritos num capítulo posterior (Capítulo 2.1.4) [30].

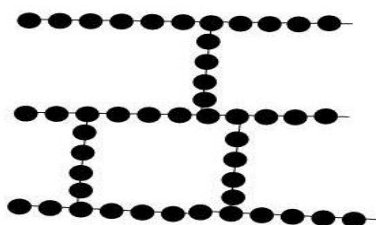


Figura 5 – Representação esquemática de ligações cruzadas.

2. 1.2 *Reações de Polimerização: Adição e Condensação*

Como referido anteriormente, a polimerização é o processo através do qual ocorre a união dos monómeros dando origem a polímeros. É possível identificar dois tipos de polimerização:

- ✓ Por Adição: Trata-se de uma técnica utilizada na produção de grande parte dos polímeros em todo o mundo. Envolve monómeros que apresentem uma dupla ligação carbono-carbono ($C=C$). Corresponde então a uma reação em cadeia que compreende três etapas: iniciação, propagação e finalização. No primeiro passo a dupla ligação é aberta por ação de um catalisador (iniciador) como um catião ou anião originando a formação de um radical livre. A segunda fase refere-se à adição contínua de unidades de monómero conduzindo ao crescimento da cadeia polimérica. É importante referir que este é um processo exotérmico, o crescimento da cadeia ocorre de forma espontânea, isto é, a energia do polímero formado é inferior à energia dos monómeros que o produziram. Finalmente, a última etapa, corresponde à fase de finalização da polimerização. Uma vez que, a iniciação gera radicais aos pares, a reação terá mais que um iniciador e a finalização pode ocorrer quando cada um desses radicais se liga. O esgotamento do monómero e a viscosidade excessiva podem também provocar a finalização deste processo [21] [27].
- ✓ Por condensação: Consiste na união de duas moléculas grandes com eliminação de moléculas mais pequenas como H_2O ou HCl . Geralmente ocorre entre dois monómeros diferentes, sendo que, a cadeia desenvolve-se, não por adições unitárias, mas por blocos. Tal facto é possível já que os monómeros são bifuncionais e reagem entre si originando dímeros, trímeros etc. [21] [27].

2. 1.3 *Propriedades dos polímeros*

Como referido inicialmente (capítulo 2.1), os polímeros são usados numa vasta gama de aplicações que por sua vez implicam diferentes requisitos, ou seja, cada aplicação necessita dum polímero com determinadas propriedades. Desta forma, é essencial o estudo das propriedades dos polímeros como morfológicas, térmicas, mecânicas, físicas, óticas entre outras [31, 32]. O presente capítulo expõe, então, algumas das referidas propriedades.

a) Propriedade Morfológica- Cristalinidade

Os polímeros podem apresentar um estado cristalino, isto é, o arranjo ordenado das cadeias moleculares [29]. Caso esse arranjo das cadeias por camadas ocorra em algumas secções da sua estrutura são classificados como polímeros semi-cristalinos. Por outro lado, se não existirem na totalidade da sua estrutura regiões cristalinas denominam-se por amorfos (ANEXO B). De notar que presentemente não se conhece nenhum polímero que seja inteiramente cristalino. O seu grau de cristalinidade de 0% (amorfo) a 95% (semi-cristalino) é função de vários fatores tais como a velocidade a que ocorre o arrefecimento na solidificação. Para que a cristalinização ocorra durante o arrefecimento é necessário que haja tempo suficiente para que as cadeias se alinhem de forma ordenada. Também o tipo de configuração das cadeias (linear, ramificada) desempenha um papel importante na ocorrência deste fenómeno, na medida em que, para este alinhamento ter lugar, interessa que a configuração seja o mais simples possível [29].

Trata-se de uma propriedade que é favorecida por polímeros de composição química simples como por exemplo de cadeia linear. Nestas condições, a cristalização até é difícil de evitar [29]. Os polímeros semi-cristalinos (características discriminadas no ANEXO B, b)) são mais resistentes ao impacto, a alterações na temperatura e consequentemente é vantajoso tentar aproveitar e controlar estas características [33].

b) Propriedades mecânicas

A determinação das propriedades mecânicas dos materiais (ductilidade, resiliência, resistência entre outras) é fundamental, uma vez que, permite saber se o produto fabricado atende as exigências mínimas de utilização. Traduzem então, o modo como os polímeros reagem a determinadas condições de carga e são medidas através de ensaios mecânicos. A comparabilidade destes ensaios é possibilitada por normas técnicas como por exemplo as da ASTM (American Society for Testing and Materials). Os ensaios mecânicos podem ser caracterizados quanto à sua:

- ✓ Integridade: testes destrutivos, que inutilizam parcial ou totalmente a provete (amostra do material a testar) (ex: tração, dureza, flexão), ou, não destrutivos (ex: raios x, raios gama) [28];
- ✓ Velocidade: testes estáticos, se a aplicação de cargas decorrer a um ritmo constante (ex: tensões de tração, compressivas ou de cisalhamento (*shear*)).

Designam-se testes transientes, caso meçam o tempo de resposta a uma carga (*stress*) da amostra quando é rapidamente esticada a um determinado comprimento, ou ainda, quando se mede o tempo de resposta da deformação por parte de uma carga rapidamente aplicada (*creep*). Já os chamados testes de impacto medem a energia requerida para a amostra quebrar quando sujeita a diferentes historiais de carga. Finalmente, existem ainda, os testes cíclicos que determinam o número de vezes de aplicação de carga para que resulte na rutura do material [28].

No caso da aplicação na indústria do calçado, e em particular para a utilização de solas, os parâmetros que apresentam maior importância são:

- ✓ Abrasão: pode ser definida como a medida de resistência do material à fricção, ao raspar ou à erosão. É determinada pelo desgaste provocado no material quando este está em contacto com uma superfície móvel e abrasiva [34]. É uma propriedade frequentemente medida pela variação de peso podendo ser determinada por vários testes, nomeadamente pela norma EN ISO 20871-2001 [35] [36].
- ✓ Ensaios de Flexão: Consiste na determinação da resistência de um material ao crescimento de um corte efetuado ao longo de toda a espessura (furo) durante repetidas flexões de 90 °C (Figura 6) [37-39]. Uma das normas usadas é a BS 5131-21-1991.



Figura 6 - Ensaio de flexão. Adaptado de Zipor [37-39].

- ✓ Ensaio de Tração: baseia-se na sujeição de um prismático ou cilíndrico, a um esforço (Figura 7) que o alonga até ocorrer rutura. À medida que a força é exercida é possível determinar alguns parâmetros (a própria força aplicada e a distância que

alongou) usados para a construção de um diagrama *stress-strain*, sendo que, *stress* corresponde à força aplicada por unidade de área e *strain* indica a deformação (quociente da diferença do comprimento inicial e final e o comprimento inicial) resultante da aplicação dessa força [39] [40].



Figura 7 – Força de tração a que se sujeita o provete.

A deformação (alongamento) existente num material submetido a este tipo de esforço pode ser de dois tipos, elástica ou plástica. Na primeira, o material depois de exercida a força é capaz de recuperar o comprimento inicial e é possível calcular o módulo de elasticidade (E) ou módulo de young (medida de rigidez) deste através da razão entre a tensão de tração (*stress*) e a deformação (ϵ). Este módulo obedece à lei de Hooke e quanto maior o seu valor, menor será a deformação elástica do material. Por outro lado, uma deformação plástica é permanente, ou seja, o material não recupera a sua forma original [39] e a partir deste momento o módulo calculado já não obedece à referida lei.

O ensaio permite conhecer o comportamento do material (Figura 8 A), nomeadamente: o limite de resistência à tração (*tensile strength*): tensão máxima suportada pelo material [41]; o limite de escoamento (*yield strength*): corresponde ao início da fase plástica [41] onde se verifica um aumento de deformação sem um aumento proporcional da tensão [42] e o alongamento após rutura: valor do alongamento após rutura.

Normalmente, distinguem-se nos polímeros três tipos distintos de comportamentos tração – deformação (Figura 8 B). A curva a) da Figura 8 B descreve o comportamento de um polímero que praticamente não apresenta deformação plástica (polímero frágil ou *brittle*). Já na curva b), o polímero em

causa apresenta inicialmente uma deformação elástica evoluindo depois para uma deformação plástica.

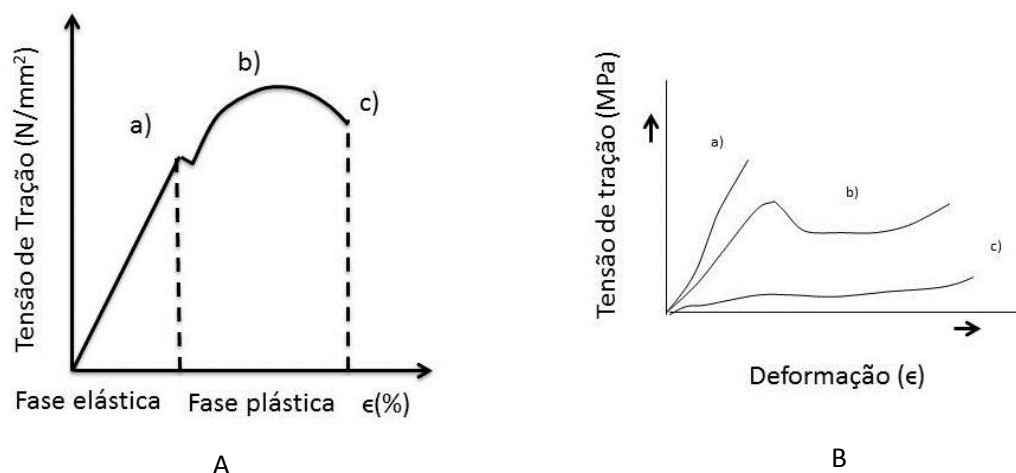


Figura 8 – A : Diagrama *tensão-deformação* em que a) *limite de escoamento*, b) *tensão de tração* e c) *ruptura* [39];
B: Comportamento típico de polímeros em que a) – polímero frágil ; b) – plástico; c) – elástico (elastómero).
Adaptado de *DoITPoMS, University of Cambridge* [43] .

O alongamento, ε , pode calcular-se por:

$$\varepsilon (\%) = \frac{\text{Comprimento final} - \text{comprimento inicial}}{\text{comprimento inicial}} \times 100 \quad [41] \quad \text{Eq 1.}$$

Por fim, a curva c) expressa o comportamento típico de um elastómero em que a deformação é totalmente elástica (deformações recuperáveis a tensões de tração baixas [29]. Este ensaio permite então quantificar a ductibilidade do polímero, isto é, a medida do grau de deformação plástica do mesmo através da percentagem de alongação. A curva b) da Figura 10 B é o exemplo de uma material com comportamento dúctil. Outra propriedade que é possível quantificar é a resiliência que por sua vez corresponde à capacidade de absorção de energia quando ocorre deformação elástica [29].

É importante ainda referir um outro parâmetro medido no ensaio de tração, o módulo a 300%. Este corresponde ao valor de tensão de tração referente a 300% de alongação. O ensaio de tração pode ser determinado segundo a norma EN ISO 22654-2002.

- ✓ Ensaio de Rasgamento: Determina a resistência ao rasgo através da medição da força requerida para rasgar uma amostra do material com determinadas

dimensões. A capacidade de resistência ao rasgo é importante por exemplo nos polímeros utilizados no empacotamento (ex: sacos de compras) [29]. Uma das normas utilizadas é a EN ISO 20872-2001.

- ✓ Dureza: Trata-se de uma medida que, por exemplo no caso das solas, não afeta diretamente a sua performance mas que é comum considerá-la por ser um ensaio expedito. Mede a resistência do material a uma deformação localizada. Os primeiros ensaios de dureza realizavam-se pela utilização de minerais naturais. A escala baseava-se pois, na capacidade de o material se riscar ou não por ação desses minerais de 1 (macio) a 10 (duro). Uma vez que esta técnica é um tanto qualitativa procedeu-se ao longo dos anos ao desenvolvimento de métodos quantitativos baseados na introdução de um dispositivo no material a testar sob condições controladas. Quanto mais macio o material, maior a penetração do dispositivo e, conseqüentemente, menor o valor de dureza correspondente. Este valor é obtido por correlação da profundidade de penetração no material [29]. O teste *Shore* (método quantitativo) apresenta-se como o mais utilizado para a medição desta propriedade nos plásticos. As escalas comuns são a *Shore A* e *Shore D* sendo que a primeira é a preferida para plásticos mais macios e a última para plásticos mais duros. Salienta-se ainda, que a medição é efetuada com o auxílio de um durómetro (Figura 9) designando-se frequentemente, por isso, ao teste como durómetro *Shore* [44]. Das várias normas existentes na medição da dureza salienta-se por exemplo a ISO 868-2003.



Figura 9 – Durómetro da empresa Procalçado.

c) Propriedades térmicas

As propriedades térmicas são entendidas como o tipo de resposta que se obtém do material ao sujeitá-lo ao aquecimento [29] e o seu conhecimento é fundamental em aplicações em que os polímeros suportam temperaturas acima da ambiente.

As alterações que ocorrem em polímeros são diferentes e mais complexas das que ocorrem na água. Quando se aquece um bloco de gelo a sua temperatura aumenta até atingir uma determinada temperatura a partir da qual se inicia o seu derretimento. Esta temperatura mantém-se até que todo o bloco tenha passado ao estado líquido e, caso o aquecimento continue o mesmo fenómeno é observado na passagem do estado líquido a vapor. Desta forma as alterações ocorrem de uma forma brusca e a temperaturas bem definidas. Os polímeros quando aquecidos a altas temperaturas não passam ao estado gasoso, mas antes decompõem-se e, a passagem do estado sólido a líquido ocorre de forma difusa e numa gama de temperaturas. Salienta-se que os polímeros quando derretem tornam-se fluidos muito viscosos não se movendo livremente como no caso de matérias de baixa massa molecular. Posto isto, é possível identificar duas importantes temperaturas nas quais as propriedades físicas dos polímeros sofrem alterações, nomeadamente, temperatura de transição vítrea (T_g – *glass transition temperature*) e temperatura de fusão (T_m – *melting temperature*). A primeira corresponde à temperatura, a partir da qual e no caso de polímeros amorfos, se verifica a transição de um comportamento duro e frágil como o vidro para um estado mais suave ou viscoso conhecido como rubbery. Nos polímeros semi-cristalinos esta transição apenas ocorre nas regiões amorfas ficando as regiões cristalinas inalteradas a atuar como reforço. De notar que a transição referida não é brusca, mas sim apenas gradualmente perceptível. Se o aquecimento continuar, as regiões cristalinas começam a derreter e podem fluir (cadeias deslizam umas sobre as outras) devido ao enfraquecimento das ligações entre as cadeias. A esta segunda transição designa-se de temperatura de fusão [25, 29, 32] [45, 46]. Uma outra temperatura crítica é a temperatura de degradação, a partir da qual, as ligações covalentes entre os átomos de cada cadeia podem ser destruídas originando a queima do polímero [46]. As temperaturas de transição são função da dificuldade de mobilidade e desta forma, polímeros maiores, de maior complexidade e com ligações intermoleculares mais fortes apresentam valores mais elevados destas temperaturas. Os polímeros termofixos (com ligações cruzadas) apresentam normalmente T_g mais elevadas que muitos termoplásticos. O

conhecimento destas temperaturas é vital, já que permite saber para que tipo de aplicação o polímero pode ser utilizado e o comportamento que terá. A título de exemplo os polímeros semicristalinos podem ser usados para temperaturas perto de T_m ao contrário dos amorfos que perdem a sua rigidez a T_g [47]. O poliestireno à temperatura ambiente apresenta um T_g menor ficando, por isso, com comportamento semelhante ao vidro [45].

d) Propriedades reológicas

A reologia estuda a relação entre uma tensão (força aplicada por unidade de área) e elongação (deformação) resultante da força aplicada e o tempo. O seu conhecimento é essencial quando se trata da produção de artigos poliméricos. Estes, no início e no final apresentam-se no estado sólido, mas no passo intermédio, no qual se dará a forma ao artigo verifica-se a sua passagem pela região *rubbery*. Sendo assim, é neste passo que é necessário conhecer o comportamento reológico do polímero, garantindo, desta forma, as condições ótimas de processamento.

Os polímeros, quando no estado mais fluido, não apresentam uma relação direta entre a taxa de deformação e a força aplicada, designando-se então, fluidos não newtonianos. Caracterizam-se por possuírem tanto uma componente viscosa como uma elástica e, ao ser retirada a força aplicada, a primeira componente mantém-se deformada. Já a segunda componente retorna à forma original [48].

O estudo do fluxo é efetuado pela sua simulação considerando um fluido entre duas placas (discriminado em ANEXO B c)). Uma destas placas está fixa e a outra é deslocada (placa móvel) por ação de uma força. À resistência oferecida ao escoamento denomina-se por viscosidade, representa-se em Pa.s e obtém-se pela razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento [49].

A medição da viscosidade é efetuada por de acordo com o estado do polímero. Caso se pretenda medir a viscosidade relativa de um polímero comparativamente com outro utiliza-se um equipamento designado por *Melt flow index* (mede a facilidade da passagem de uma determinada quantidade de material num dado compartimento num período de 10 min) ou ainda através da dissolução dos polímeros em solventes apropriados. Pretendendo-se obter uma relação da tensão com a viscosidade utilizam-se reómetros como por exemplo reómetros oscilatórios (Figura 10) [48, 50].

A descrição do funcionamento do reómetro oscilatório realiza-se de seguida.

Este equipamento realiza a medição da força (*torque*, o momento da força) necessária para que um rotor bicônico seja introduzido na amostra a uma dada amplitude de oscilação [51] [52] [53]. Esta força dependerá da rigidez do material em estudo que por sua vez aumenta à medida que se formam as ligações cruzadas (*reticulação*) [53]. De notar que a referida amostra se encontra numa cavidade regulada à temperatura de vulcanização selecionada [51]. Atualmente é um equipamento muito usado já que fornece informações acerca das propriedades de vulcanização do material em estudo.



Figura 10 – Reômetro oscilatório da Procalçado.

Obtém-se assim um gráfico (Figura 11) que relaciona a força em função do tempo. A partir desta curva distinguem-se três zonas nas quais se verificam mudanças no material, designadamente [51, 52, 53]:

- ✓ Área A: Período no qual não se verifica a formação de ligações cruzadas à temperatura de vulcanização. Fornece então, indicações da viscosidade do material;
- ✓ Área B: Período no qual se formam as ligações cruzadas a uma velocidade que depende da temperatura, assim como, do próprio material;
- ✓ Área C: A velocidade de formação de ligações cruzadas torna-se mais reduzida até se atingir a vulcanização completa. Ultrapassado este ponto, pode ocorrer uma diminuição ou um aumento muito lento da rigidez.

Enfatiza-se também os parâmetros determinados como:

- ✓ ML (momento da força mínimo): à medida que a temperatura aumenta a viscosidade apresenta valores mais reduzidos e consequentemente o momento também diminui até atingir o mínimo (ML). É então uma medida da viscosidade do material;

- ✓ MH (momento da força máximo): à medida que o processo de formação de ligações ocorre, o momento da força aumenta proporcionalmente até atingir um máximo (MH). Posteriormente, se o teste continuar, a curva pode ter diferentes comportamentos (aumenta, mantém-se ou diminui) dependendo do tipo de material em ensaio (comportamento discriminado em ANEXO B d)) [53]. Caso a curva se mantenha denomina-se patamar, contudo, é importante salientar que continuam a ocorrer alterações como por exemplo o encurtamento de ligações (ligações polisulfídicas para ligações mono sulfídicas). Já caso a curva diminua, denomina-se curva de reversão e como o próprio nome indica, existe uma redução das propriedades mecânicas [54]. Salienta-se ainda que a diferença entre o momento da força máximo e mínimo fornece uma indicação do nível de reticulação presente no material. O cálculo da velocidade de vulcanização é dado pelo declive da curva, correspondendo ao quociente entre a diferença dos momentos da força (máximo e mínimo) e a diferença entre os tempos (de pré-vulcanização e ótimo de vulcanização).
- ✓ tx5 (Tempo de pré-vulcanização): tempo necessário para que o momento da força aumente 5 unidades acima do ML. O tempo de pré-vulcanização corresponde a uma vulcanização prematura que ocorre antes de o produto estar pronto, nomeadamente durante a mistura e o processamento. Interfere então no correto processamento do material [53, 54].
- ✓ t90 (tempo ótimo de vulcanização): tempo necessário para alcançar 90% do MH.

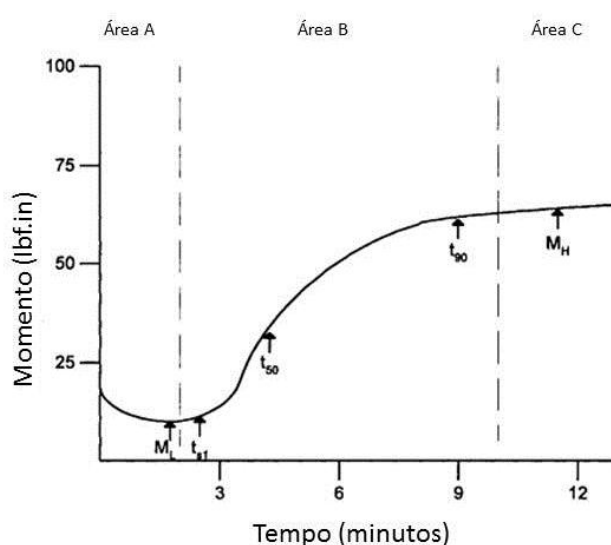


Figura 11 – Relação entre momento da força (lbf.in) e o tempo (min) [52].

e) Outras propriedades – Densidade

Outra propriedade importante é a densidade. A densidade ou massa específica, corresponde à massa por unidade de volume do material e expressa-se em g.cm^{-3} [55]. Trata-se de um ensaio cuja realização é importante, uma vez que, permite identificar um material, assim como, o grau de uniformidade ou dispersão de resultados entre as várias provetes. Desta forma, consiste numa propriedade que proporciona a identificação de um possível desvio na formulação [56].

2. 1.4 Aditivos

Nos capítulos anteriores tem-se tratado apenas de polímeros resultantes das reações de polimerização (estado puro), isto é, polímeros sem qualquer tipo de aditivos e é importante referir que raramente são usados nesse estado [57]. Normalmente, os polímeros que se usam são uma mistura de um ou mais polímeros e aditivos [58]. De entre os vários aditivos usados destacam-se:

- ✓ Plastificantes: são químicos de baixa massa molecular (ex: copolímeros de EVA) adicionados, nomeadamente ao PVC, com o objetivo de os tornar mais flexíveis [59, 60].
- ✓ Retardantes de chama: São adicionados no sentido de reduzir o grau de inflamabilidade dos plásticos. Aditivos que contêm cloro, fósforo e sais metálicos reduzem a probabilidade da ocorrência de combustão [59, 45, 58].
- ✓ Enchimentos, cargas (*fillers*): têm como principal objetivo a redução de custos já que a sua introdução implica menos quantidade de resina (polímero) utilizada. Podem também ser usados para melhoria do seu processamento. Correspondem a materiais que podem ser sólidos orgânicos particulados (ex amido) ou inorgânicos. Na indústria dos plásticos são estes últimos os mais aplicados, nomeadamente, o carbonato de cálcio, sulfato de bário entre outros [58, 61].
- ✓ Reforços (*reinforcing filler ou reinforcement*): melhoram propriedades mecânicas como resistência à força de tração. Entre os mais usados destacam-se a fibra de vidro, de carbono (polímeros sintéticos de acrilonitrila) e de aramida (fibras da família das poliamidas aromáticas) [62].
- ✓ Agentes de expansão (*blowing agents ou foaming agents*): Plásticos na forma de espuma são cada vez mais frequentemente utilizados constituindo um mercado

centrado principalmente nos Estados Unidos, alguns países da Europa e Japão [63]. A sua extrema leveza é uma das principais razões do seu maior uso. Também a sua estrutura proporciona bom isolamento e, desta forma, as suas aplicações divergem, desde utensílios domésticos até produtos de engenharia avançada em aviões e automóveis [64, 65]. Para que os plásticos adquiram a forma de espuma é necessária a adição de um agente de expansão que por ação térmica se decomporá (temperatura de processamento iguala temperatura de decomposição) libertando gás (N_2 ou CO_2). O gás libertado conduzirá à produção de bolhas, assim como, à estabilização destas na matriz polimérica. O produto obtido (espuma), trata-se de um material poroso [47] [66]. Ao processo de formação de espuma, no qual se introduz o agente de expansão no polímero antes do processamento (ex: extrusão, injeção) denomina-se método químico, sendo muito utilizado [67]. Os compostos derivados de hidrazina constituem exemplos de agentes de expansão [28].

- ✓ Corante: tem como objetivo a alteração da cor do plástico evitando a sua pintura posterior e podem ser de origem orgânica ou inorgânica. Os mais comuns são dióxido de titânio e carvão preto que conferem cor branca e preta, respetivamente. Para cores intermédias utilizam-se óxidos de metais pesados (ex: cádmio). [47, 58, 28].

Agentes de *reticulação*: Tratam-se de aditivos que promovem a formação de ligações cruzadas durante o processamento a altas pressões e temperaturas [28]. A vulcanização pode ser alcançada tanto utilizando o enxofre como agente ou com a utilização de outros agentes (peróxidos, óxidos etc.). De notar que a densidade de vulcanização, isto é, o número de ligações cruzadas formadas será tanto maior quanto maior a quantidade de agentes usados assim como o tempo de reação. Quanto ao uso do enxofre para atingir a vulcanização, vários tipos de *ligações cruzadas* são formadas dependendo da quantidade e atividade de outros aditivos (aceleradores). A Figura 12 apresenta alguns exemplos de ligações cruzadas formadas. De notar ainda que os locais nas cadeias onde é mais provável a ocorrência deste tipo de ligações são os átomos de carbono que estão envolvidos em ligações duplas. Estas ligações duplas, terminada a vulcanização, deixarão de existir, passando o polímero a apresentar ligações simples [56]. Estabelecem-se assim, ligações desde monossulfídicas até polisulfídicas cujo número e tipo

influenciam as propriedades do produto final. Quanto maior a densidade de ligações cruzadas maior será a tensão de tração. Também a dureza aumenta à medida que se verifica uma maior formação de ligações cruzadas. Quanto ao alongamento na rutura tende a diminuir com o aumento da densidade de ligações. É também importante referir que as propriedades podem apresentar diferentes tempos de otimização. A título de exemplo, a abrasão é otimizada num ligeiro período de sobrecura, isto é, necessita de maior tempo de vulcanização para que se atinjam melhores valores [54].

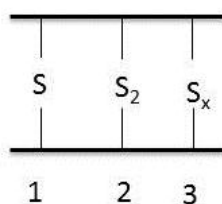


Figura 12 - Exemplos de Estruturas diferentes de *crosslink* em que 1 – monossulfídica; 2 - dissulfídica e 3 – polisulfídica.

Tendo em consideração a vasta utilização e importância dos materiais compósitos, e a sua utilização no setor do calçado, o próximo subcapítulo centra-se nesses materiais assim como nas tecnologias existentes para a sua reciclagem.

2.2. *Novos materiais: os compósitos*

Nos últimos tempos utiliza-se cada vez com mais frequência o conceito de “novos materiais” referindo-se não só a materiais descobertos como à melhoria do desempenho de materiais já existentes. Posto isto, surgiram os materiais compósitos que podem ser definidos como uma mistura entre dois ou mais materiais tais como: polímeros, reforços maioritariamente de fibra, enchimentos e aditivos [66] [68]. Estas misturas são insolúveis entre si, com uma composição química diferente e uma interface de contacto. São compostos por duas fases principais:

- ✓ A fase matriz ou contínua: metálica, cerâmica ou polimérica [21]. Esta fase tem como objetivo ligar o reforço atuando como uma espécie de cola. Além disso é responsável pelo estabelecimento da forma, aparência e tolerância às condições ambientais do compósito [21, 47].

- ✓ A fase reforçante ou descontínua: na forma de fibras, folhas ou partículas (Figura 13 B) que se encontra introduzida na fase matriz. O reforço suporta as cargas estruturais e consequentemente a rigidez e a força do compósito dependerão dele.

As classificações dos compósitos podem ser efetuadas em função destas duas fases como ilustra a Figura 13. De acordo com a fase matriz é possível distinguir polímeros com matriz cerâmica, orgânica e metálica.

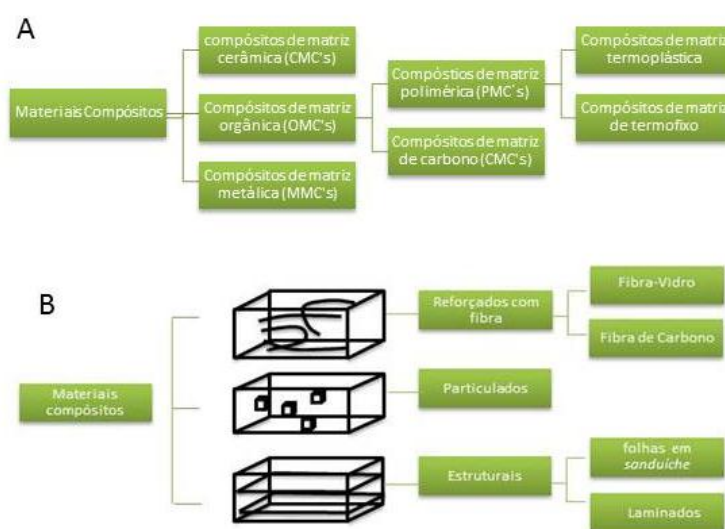


Figura 13 – Classificação dos compósitos tendo em conta a matriz a) ou o reforço b). Adaptado de Gurit [69].

Numa análise mais detalhada os compósitos de matriz orgânica podem ainda ser subdivididos em compósitos com matriz polimérica (termofixos ou termoplásticos) e de carbono. Quanto à classificação relativa à fase dispersa distinguem-se três tipos de compósitos nomeadamente, reforçados com fibra (imersão de fibras de carbono ou de vidro na matriz), particulados (imersão de partículas na matriz) e estruturais (laminados através do empilhamento sucessivo de camadas de fibras orientadas ou em sanduiche, formada por painéis de fibras mais resistentes) [29].

De notar que caso o compósito seja corretamente construído deverá combinar (ANEXO B) as propriedades tanto do reforçante como da matriz obtendo um conjunto de qualidades que de outra maneira não seriam alcançadas [21, 68].

Verifica-se que os compósitos mais comuns são os compósitos de matriz polimérica, também conhecidos por polímeros de reforço de fibra, e destes, uma grande parte são compósitos de matriz termofixa [69].

O mercado de produção de compósitos encontra-se em crescimento nos mais variados setores da indústria (aeroespacial, automóvel entre outras) [66, 70]. Pela observação da Figura 14 é possível verificar que estes materiais desempenharam um papel importante desde muito cedo, sendo inicialmente usados na construção de pontes ou edifícios. Com a descoberta dos metais notou-se uma quebra na sua importância, no entanto, a partir de 1960 as indústrias de compósitos e polímeros encontram-se em rápido crescimento verificando-se novamente o aumento da sua importância [71]. Na Europa verifica-se uma produção de compósitos na ordem de 1 Mt/ano o que consequentemente implicou também um aumento do volume de resíduos deste material [70]. A reciclagem desses resíduos (com exceção dos termoplásticos, cuja valorização é já corrente) deve ser vista como prioritária; no entanto, os principais destinos destes materiais são ainda o aterro e a incineração (50% do material é conduzido para aterro) [70].

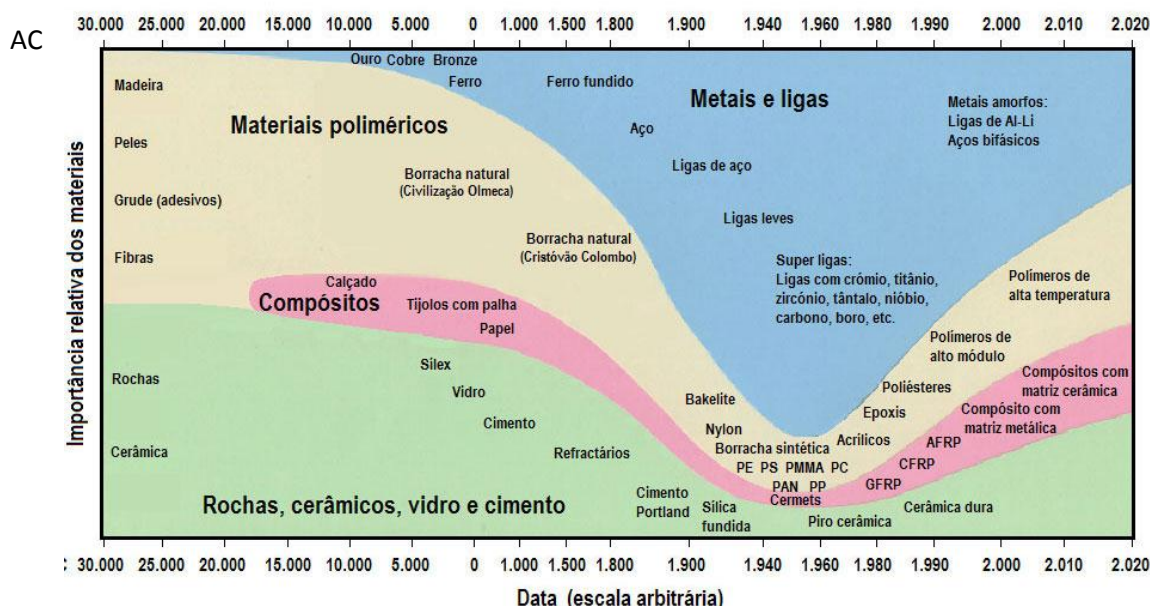


Figura 14 - Evolução da importância dos materiais. Adaptado de Caetano [72].

As dificuldades de comercialização dos materiais reciclados estão relacionadas essencialmente com a sua heterogeneidade e perda de propriedades relativamente ao material inicial [70].

Relativamente à reciclagem dos compósitos de matriz termoplástica, esta já é empregada em larga escala. Já no que diz respeito aos compósitos de matriz termofixa a sua reciclagem ainda se encontra em estudo, uma vez que ao contrário dos primeiros não são remoldáveis com temperaturas elevadas [73, 74].

As tecnologias em estudo para a reciclagem de compósitos termofixos ilustram-se na Figura 15.

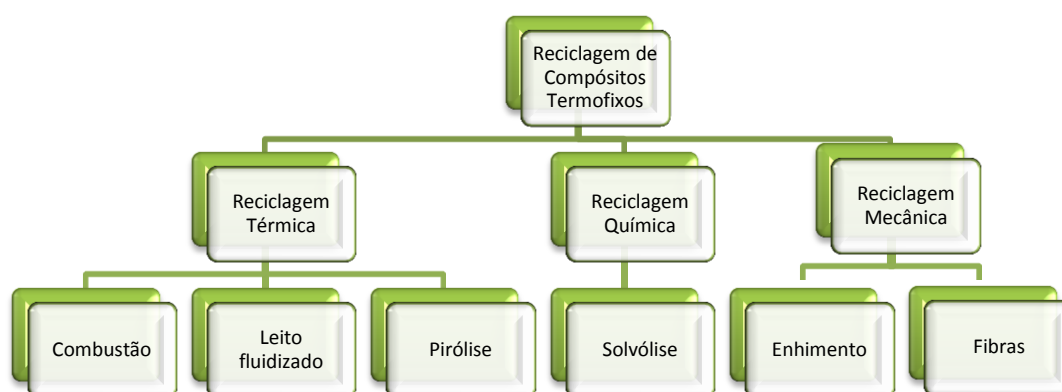


Figura 15 – Esquema dos métodos de reciclagem de compósitos termofixos [66].

As tecnologias empregadas podem então ser por via:

- ✓ **Mecânica:** Consiste na redução gradual do tamanho dos resíduos (aumento da área superficial), inicialmente através do seu corte (até 50 a 100 mm) e posteriormente por moagem (10 mm a 50 µm) [69]. A moagem pode ser realizada a seco (*sem a presença de solventes*) [75, 76], por arrefecimento criogénico, entre outros. No processo de moagem a seco utiliza-se normalmente um rolo para comprimir partículas de diferentes tamanhos permitindo uma maior facilidade de separação [77]. Esta tecnologia pode contudo não ser suficiente para atingir o tamanho de partículas necessário [78, 79]. Um processo que se encontra em ascensão é a moagem criogénica que consiste no arrefecimento do material através da aplicação de azoto líquido. Esta combinação torna o material mais facilmente quebrável permitindo assim, uma mais simples redução do seu tamanho através de moinhos mecânicos ou manualmente por almofariz. Trata-se de um processo atualmente muito utilizado na indústria de produção de plásticos [80, 81]. O produto resultante do processo de moagem é designado por reciclado e é usado para reincorporação noutros materiais. Trata-se de uma mistura complexa de resina, enchimentos e fibras de vários tamanhos. Nem todo o reciclado é usado separando-se as partículas de maior dimensão [82].
- ✓ **Química:** processo que se baseia na despolimerização da matriz através de um processo de dissolução denominado solvólise. Este método origina substâncias químicas básicas (baixa massa molecular) que poderão ser valorizadas como combustível ou mesmo na produção de novos polímeros. Além do mais, possibilita a recuperação dos materiais de enchimento ou de reforço que compunham o

compósito. Em função do solvente usado, como a água, glicóis ou ainda, ácidos, a dissolução pode ser designada hidrólise, glicólise e digestão ácida, respetivamente [69]. Segundo um projeto europeu em desenvolvimento (EURECOMP), lançado em 2009, a reciclagem química colocará fim aos problemas de reciclagem derivados das ligações cruzadas destes compósitos. A Figura 16 demonstra a forma como o processo se vai desenrolar no projeto em causa, nomeadamente, com a sujeição a condições de aquecimento e pressão da mistura do compósito com o solvente [83].

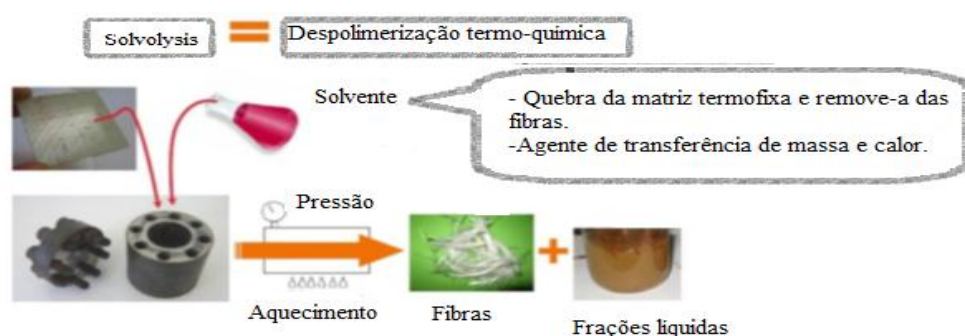


Figura 16 – Processo de Solvólise [68].

Outros programas e estudos estão em desenvolvimento fazendo a reciclagem química como por exemplo utilizar água para dissolver espuma de poliuretano entre outros. Salienta-se, no entanto, que a eficiência do método depende do tipo de resina, e por isso, este só deve ser empregado quando se tem conhecimento completo das características do compósito a reciclar [69]. Num estudo realizado por Borredon et al. [84, 85] a incorporação de materiais poliméricos contendo resíduos de EVA (da indústria do calçado, nomeadamente da produção de solas), previamente moídos, num solvente aromático ou halogenado foi realizada, seguindo-se a sujeição a um fluxo de ozono [84, 85]. Segundo este estudo foi possível quebrar certas ligações, sem no entanto danificar os grupos funcionais e de entre as várias aplicações enumeradas do produto final encontra-se a sua reutilização na produção de solas misturando com outros tipos de polímero (ex: SBR).

- ✓ Térmicas: Envolve a sujeição do compósito a elevadas temperaturas identificando-se três formas distintas designadamente incineração ou combustão com recuperação de apenas energia, combustão para reciclagem de fibra e enchimento com recuperação de energia e por fim, a pirólise com recuperação de fibra e

energia. A incineração como envolve apenas a recuperação de energia e não de material não é considerada uma técnica de reciclagem material. A combustão para reciclagem de fibras pode ser feita por combustão em leito fluidizado e consiste na alimentação de um reator de leito fluidizado (leito de areia e ar pré-aquecido) com compósito previamente quebrado até um tamanho de 25 mm [69]. A temperatura a que o reator opera varia em função do tipo de matriz do compósito, sendo que, caso esta seja resina epoxy a temperatura é de 550 °C. A resina é então volatilizada tanto devido à ação do atrito entre as partículas de areia como através do transporte na corrente gasosa. As fibras e os enchimentos são separados e recolhidos como desejado [66, 82].

A pirólise consiste na degradação do material por aquecimento a temperaturas entre 300 °C a 800 °C, na ausência de oxigénio [69]. Esta abordagem resulta na quebra da matriz da resina originando produtos líquidos e gasosos com potencial para recuperação energética. Além disso, as cargas e os reforços podem também ser recuperados [82]. Desta forma, as fibras e o enchimento são separados e recolhidos e os compostos volatilizados podem ser utilizados para a referida recuperação energética [82].

2.3. EVA

2.3.1. EVA

O EVA (Etil- Vinil- Acetato) é um copolímero que é produzido a partir dos monómeros etileno e acetato de vinilo.

O primeiro (Figura 17) também conhecido por eteno ($H_2C=CH_2$) é um gás incolor produzido principalmente a partir da reação de *cracking* do petróleo na indústria petroquímica. Esta reação consiste na quebra de ligações de alcanos de cadeia mais longa de modo a obter hidrocarbonetos de cadeias mais pequenas [86, 87, 88].

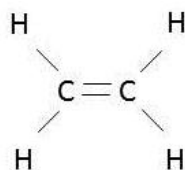


Figura 17 - Monómero de etileno.

Trata-se do composto orgânico mais produzido em todo o mundo, não apresentando contudo, uso final direto. Emergiu como um intermediário de larga escala em meados de 1940 quando as companhias de petróleo começaram a separá-lo da refinaria e a produzi-lo a partir do etano derivado do gás natural. A maior parte do etileno produzido é usado na formação de polímeros e derivados de etileno como óxido de etileno e glicol [87, 88]. Já o acetato de vinilo (Figura 18) é um líquido com um odor pungente que pode ser representado pela fórmula $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$. O processo principal de produção é através da reação de etileno e ácido acético com oxigênio na presença de paládio como catalisador. O acetato de vinilo é depois recuperado por condensação seguindo-se um processo de lavagem e finalmente de purificação através de uma destilação. Este material constitui a chave para a produção de químicos que são depois usados na manufatura de uma vasta gama de produtos industriais [86, 89].

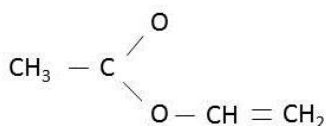


Figura 18 - Monómero de acetato de vinilo.

A copolimerização do EVA, cuja sintetização a nível industrial se iniciou há cerca de 50 anos é então conseguida através da reação entre os referidos monómeros, a alta pressão [90]. Estes monómeros dispõem-se aleatoriamente na cadeia e as propriedades do EVA resultante irão depender maioritariamente do conteúdo de acetato de vinil nela presente [90]. É importante referir que a dependência entre a quantidade de acetato de vinil na cadeia e as propriedades obtidas será um tópico a tratar com mais pormenor mais adiante no presente trabalho. A Figura 19 apresenta a reação de formação do EVA [90].

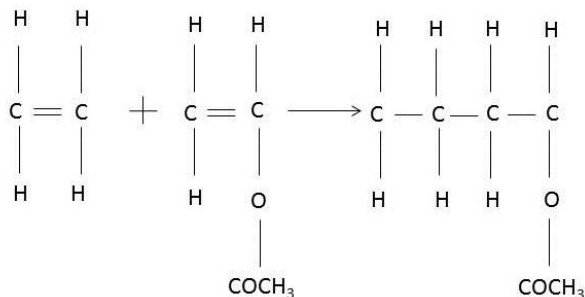


Figura 19 – Polimerização do EVA [90].

2.3.2. *Métodos de produção*

A polimerização do eteno e do acetato de vinil pode ser efetuada por vários métodos tais como:

- ✓ Polimerização em massa : Polimerização sem a presença de um solvente e apenas com um iniciador. O monómero em estado líquido ou de vapor é misturado com um iniciador num reator aquecido ou arrefecido, como for mais apropriado. As vantagens deste método é que é simples de executar e a pouca interação entre os componentes presentes diminui o risco de contaminação. Contudo, polimerizações altamente exotérmicas tornam o controlo da temperatura difícil. A ausência de um solvente pode implicar que as viscosidades se tornem muito elevadas o que consequentemente levará a uma maior dificuldade de agitação [27].
- ✓ Polimerização em solução: A polimerização do radical livre de um monómero na solução é muitas vezes mais versátil e com uma maior facilidade de controlo da temperatura que no método de polimerização em massa. A presença de um solvente evita qualquer viscosidade ou problemas de agitação. A fase exotérmica da polimerização é também moderada pela presença do monómero em menores concentrações e pelo contributo do solvente. Para otimizar as vantagens deste método é necessário por exemplo uma escolha apropriada do solvente já que uma transferência de radicais entre a cadeia em propagação e as moléculas do solvente pode ocorrer. A pureza do produto final obtido pode também ser afetada ou por impurezas presentes no solvente ou por traços residuais do próprio solvente. De referir ainda que as vantagens que este método oferece tornam-no o mais frequentemente utilizado [27].
- ✓ Polimerização em suspensão: Monómeros imiscíveis na água podem ser polimerizados como uma suspensão de bolhas na água. Estas são mantidas em suspensão através de agitação e pela utilização de estabilizadores (gelatina, talco, argila bentonítica). O iniciador de radical livre usado deve ser solúvel no monómero. A operação em suspensão elimina problemas de controlo de temperatura dado que a fase aquosa tem uma grande capacidade de transferência de calor. A presença da água favorece também a agitação, uma vez que a viscosidade também é menor. Uma das desvantagens com a utilização deste processo prende-se com a impossibilidade da completa remoção de agentes residuais suspensos que se podem incorporar no polímero formado [27].

- ✓ Polimerização em emulsão: é similar à anterior, já que em ambos os casos a polimerização ocorre em meio aquoso. Neste processo, o iniciador tem que ser solúvel na água e o monómero insolúvel. Necessita de um emulsionante (provoca a solubilização do monómero) constituído por uma cauda hidrofóbica (solúvel com o monómero) e cabeça hidrofílica que em combinação com a agitação resulta numa pequena suspensão de agregados conhecida como micelas (ANEXO B alínea f)). Inicialmente o monómero encontra-se presente na forma de bolhas que migram para o interior destas micelas [91]. Desta forma, o progresso da polimerização centra-se fundamentalmente nas micelas. A principal vantagem deste processo é o elevado grau de polimerização. Relativamente às desvantagens, apresenta dificuldades semelhantes à anterior sendo que, pode ser complicada a remoção de traços de emulsionante. O produto final neste método é recuperado por coagulação.

É ainda importante referir que os métodos aqui enunciados são tipos de polimerização por adição que podem ser classificados tendo em conta a sua importância comercial [27].

2.3.3. *Propriedades do EVA*

Terminada a análise dos constituintes e dos métodos de produção é agora possível avançar para o seu estudo mais detalhado. Trata-se então de um copolímero cujas propriedades e consequentemente os tipos de aplicação dependem principalmente de parâmetros como, o conteúdo de vinil-acetato, assim como, pela massa molecular da cadeia e ramificações presentes [90].

O grau de cristalização é afetado pelo conteúdo de acetato de vinilo. A Figura 20 demonstra que a cristalinidade diminui com o conteúdo de acetato de vinil presente alcançando zero a cerca de 50% de peso de acetato de vinil (AV). Esta particularidade é derivada do facto de o monómero de AV ser flexível e polar, o que, por sua vez, provoca uma maior distância entre as cadeias ao ser adicionado ao monómero apolar de etileno [90]. É então essencial ter em conta esta propriedade (grau de cristalização), já que, valores mais baixos reduzem a resistência à deformação por alteração de temperatura, aumentam a flexibilidade, reduzem a dureza, a rigidez entre outras características. Com um conteúdo de AV entre 24% e 28% observou-se segundo um estudo experimental um equilíbrio destas características [90].

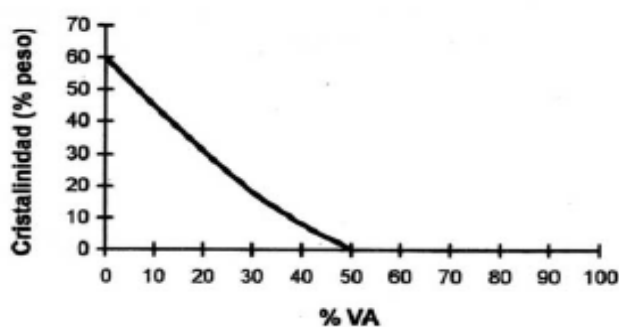


Figura 20 - Relação entre a quantidade em vinil-acetato e a cristalinidade [90].

Refere-se ainda que a variação deste parâmetro depende também em parte da extensão em que a cadeia se encontra ramificada, que, como foi referido no capítulo das propriedades morfológicas, diminui com a ramificação. [92].

O índice de fluidez é um parâmetro que resulta das propriedades (massa molecular da cadeia e ramificações presentes) anteriormente referidas condicionando a sua facilidade de processamento e consequentemente a área de aplicação.

A Tabela 4 expressa as variações atrás referidas nas propriedades dos polímeros em função do conteúdo de acetato de vinilo e do índice de fluidez.

Existem várias aplicações deste copolímero dependendo do seu conteúdo em AV como [90]:

- ✓ AV entre 3 a 20%: usados no mercado dos plásticos [90];
- ✓ AV entre 15 a 40%: usado como adesivo na forma fundida ("Hot melt adhesives") [90];
- ✓ AV entre 18 a 20%: usado na indústria do calçado na forma de espuma [90] (onde este estudo se centrará;
- ✓ AV entre 45 a 55%: usado como borracha [90];

Tabela 4 - Variação das propriedades do EVA em função do conteúdo acetato de vinilo. Adaptado de Vedoy [93].

AV (%) *	MIF (g/ 10 min) **	Ponto de fusão (° C)	Densidade (g/cm ³)	Tensão de tração (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Dureza (ShA) ***
9,5	0,8	96	0,930	10	650	96	98
12	2,5	96	0,933	18	750	64	95
18	2,5	88	0,941	18	750	43	90
25	3,0	78	0,948	18	600	26	90
28	3	73	0,951	17	750	19	86
28	6	75	0,955	15	750	18	65
32	43	63	0,957	6,2	950	5,5	73

- AV : acetato de vinil; ** MIF : índice de fluidez; ***ShA: Shore A, unidade de medida da dureza.

2.3.4. EVA na Indústria Calçado

Na atualidade, na indústria do calçado, verifica-se uma crescente procura de novos produtos ou uma combinação dos já existentes (compósitos) com outros que apresentem uma baixa densidade. Tem-se então observado uma vasta utilização de EVA (em solas, palmilhas), sendo comercializado na forma de espuma. O EVA surgiu neste setor em substituição da borracha microporosa já que apresenta boas propriedades mecânicas aliadas a uma baixa densidade bem como resistência à erosão. Possibilita ainda vários tipos de coloração o que alarga a gama de produtos que podem ser criados [90]. As formulações baseadas em EVA que serão sujeitas a processamento e ao fim do qual se adquirirá a referida espuma de EVA são normalmente compostas por 6 a 7 componentes, nomeadamente, o copolímero de EVA, agentes de expansão, cargas, agente de reticulação e catalisadores.

A escolha do agente de expansão adequado deve ter em conta a compatibilidade das temperaturas de decomposição do agente e de processamento do material. Em relação aos agentes de reticulação, a sua seleção depende do tipo de polímero em causa sendo que no caso do EVA é mais comum a utilização de peróxidos [86, 93, 94]. O sistema de reticulação por meio de peróxidos consiste na sua decomposição originada por elevadas temperaturas durante o processamento. A decomposição gera, por sua vez, radicais livres que reagirão com o EVA traduzindo-se na saída de um átomo de hidrogénio do mesmo. Desta forma, obtém-se assim um radical na cadeia do polímero que irá reagir com outra cadeia do polímero com

radical formando a reticulação através de uma ligação carbono-carbono estável e resistente entre as cadeias (Figura 21)[95, 96, 97].

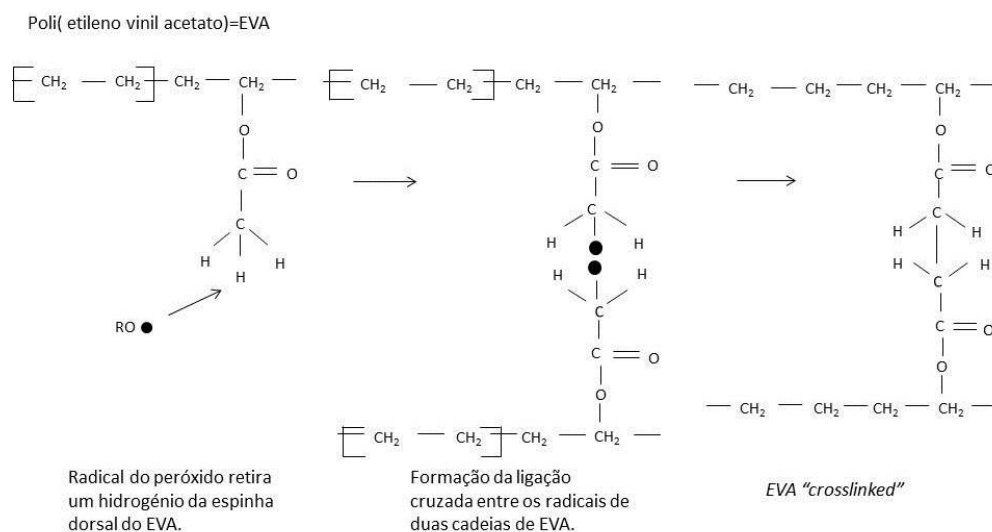


Figura 21 – Mecanismo de reticulação do EVA [98].

Assim, o produto final de EVA além de se encontrar na forma de espuma também sofreu ligações cruzadas ou reticulação.

Para se obter o produto final pronto a ser usado, todos os polímeros passam por uma ou mais fases de processamento como se referiu acima, seja por exposição a determinadas temperaturas ou a concentrações de oxigênio. Sendo assim, as espumas EVA podem ser fabricadas por duas formas nomeadamente método de radiação ionizante e método químico de reticulação. Contudo, apenas se descreverá o segundo uma vez que é muito usado na indústria do calçado.

O método químico de ligações cruzadas apresenta uma maior aplicação comercial, uma vez que, através deste, a viscosidade do EVA a temperaturas mais elevadas é maior, atingindo um estado mais estável. Este método pode ser executado por inúmeros processos como: moldagem por compressão, moldagem por injeção e moldagem por extrusão. A moldagem por injeção (Figura 22) pode ser descrita como a injeção a elevadas pressões de determinadas quantidades do composto de EVA para o interior de um molde [59]. O material (resina, agentes de ligações cruzadas entre outros) é aquecido acima da temperatura de fusão, de forma a possibilitar a injeção e a garantir um composto homogêneo. Parâmetros como o tempo de mistura e a temperatura têm de ser regulados no sentido de assegurar uma dispersão ótima [32, 99].

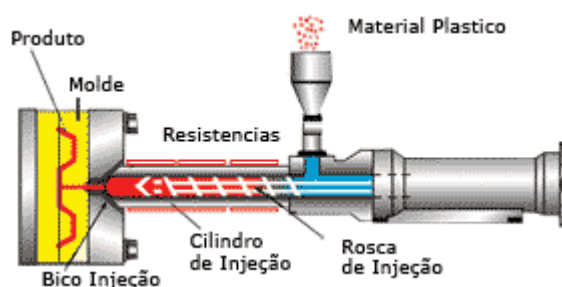


Figura 22 – Injeção por moldagem [100].

O método de processamento frequentemente utilizado para os elastómeros é a compressão por moldagem. Este método é a técnica mais antiga de processamento chegando até a ser aplicada na produção de tijolos com materiais básicos como água e terra [58]. O processo envolve duas peças de moldagem seguradas verticalmente. O material a processar é introduzido na cavidade de baixo e será aplicada uma pressão pela peça superior. Também aqui, a temperatura é usada para permitir a vulcanização da mistura [58].

Em ANEXO B, alínea g), apresenta-se o diagrama que resume o processo geral para se obter o produto final de EVA utilizado no sector do calçado.

Destaca-se, por fim, na moldagem de artigos vulcanizados, o fenómeno de anisotropia. O pressuposto de que os artigos assim produzidos são materiais anisotrópicos, é já há algum tempo aceite pela comunidade científica. Desta forma, um material anisotrópico (solas, placas) é um material cujos resultados obtidos nos testes variam numa maior ou menor extensão com a direção na qual a medição é efetuada. Uma das razões apontadas para a ocorrência desta variação nas propriedades é o movimento do material ou a orientação molecular aquando do preenchimento do molde [101, 102, 103].

2.3.5. Elastómeros: NR, NBR, SBR

Na perspetiva de avaliar a valorização do EVA para produção de compósitos, importa avaliar os seguintes elastómeros: borracha natural (NR), borracha nitrílica (NBR) e borracha de butadieno estireno (SBR), devido ao seu potencial de mistura com o EVA (capítulo 2.3.5) mas também pela sua grande utilização na indústria do calçado.

A borracha natural (NR) provém da coagulação (por acidificação) de um líquido leitoso (Latex) produzido por algumas plantas (Figura 23) maioritariamente existentes em climas tropicais (exe: *hevea brasiliensis*). É constituída por unidades isoprénicas (2-metil-butadieno-

1,3), um hidrocarboneto insaturado. A Tabela 5 apresenta os constituintes típicos da borracha natural [104].



Figura 23 - *Hevea brasiliensis* [105]

Tabela 5 - Constituintes típicos da Borracha natural [104, 106].

Constituinte	Porcentagem
Humidade	0,3 – 1,0
Extrato de acetona	1,5 - 4,5
Proteínas	2,0 – 3,0
Cinzas	0,2 – 0,5
Borracha (hidrocarboneto)	91,0 – 96,0

Importa ainda referir algumas características específicas da borracha natural como a sua elevada reatividade, em que cada unidade de isopreno possui uma ligação dupla. Esta ligação constitui o local mais suscetível para reações de vulcanização com o enxofre. Na ligação dupla podem ainda ter lugar reações adicionais com o oxigénio e o ozono conduzindo ao envelhecimento da borracha. Para aumentar a resistência ao envelhecimento em excesso que inutiliza o processamento da borracha natural adicionam-se antioxidantes. O processamento da borracha constitui outro fator no qual a borracha natural difere das sintéticas, na medida em que não pode ser efetuado diretamente. Esta impossibilidade, deriva do facto de ser muito dura e necessitar de primeiramente passar por um processo de mastigação (peptidização). Este processo consiste na sua mistura em conjunto com reduzidas quantidades de oxigénio que conduzirá à quebra de cadeias poliméricas possibilitando assim, a adição de aditivos. É importante salientar que a adição de cargas quer como reforço quer como enchimento não apresenta tando efeito como a sua adição nas borrachas sintéticas. Desta forma, é espectável que a adição de EVA produza menos efeito nas propriedades da borracha natural. Reforça-se

ainda que as cargas adicionadas na borracha natural melhoram as já elevadas propriedades de tração e atuam em particular sobre a abrasão e resistência ao rasgo.

Além disso, a borracha natural quando arrefecida de 10 a -35 °C perde um pouco da sua elasticidade devido a uma cristalização parcial. Esta cristalização também ocorre quando é esticada mais de 80% do seu comprimento original ou devido à orientação das cadeias moleculares. A cristalização fortalece as forças intermoleculares e consequentemente a força do polímero traduzindo-se numa maior tensão de tração. De notar que este maior valor de tração é observado ao longo do eixo de deformação. Um menor valor é obtido na perpendicular ao eixo (anisotropia) [54].

A borracha natural pode ser vulcanizada através de vários sistemas com maior ou menor quantidade de enxofre assim através do uso de peróxidos o que consequentemente se repercutirá nas suas propriedades finais. A título de exemplo, a dureza da borracha natural pode existir numa vasta gama desde macias (30 a 50 ShA) a duras. Quanto à tensão de tração este elastómero apresenta elevados valores desta propriedade. Também o alongamento na rutura apresenta valores altos de 500 a 1000% [54].

Relativamente à borracha nitrílica (NBR) produziu-se pela primeira vez em 1930 e resulta da copolimerização de butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) e acrilonitrilo ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$). A fórmula estrutural representa-se na Figura 24 na qual x e y representam as frações de butadieno e acrilonitrilo [54, 107].

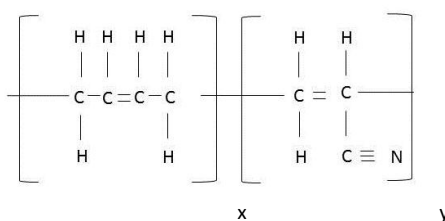


Figura 24 – Fórmula estrutural do NBR.

A variação dos parâmetros origina uma diversa gama de aplicações, sendo que, por exemplo, o teor em acrilonitrilo influencia a resistência ao óleo e à gasolina ou a variação das temperaturas de polimerização que resulta nos chamados NBR frios ou quentes [108].

No que concerne às propriedades do NBR vulcanizado, quando utilizado com adição de reforços apresenta valores de tensão que podem atingir os 25 MPa. Em relação a propriedades elásticas apresenta valores menores quando comparado com a NR e SBR (descrita de seguida). Já no que diz respeito à abrasão apresenta uma maior resistência que a NR e a SBR [54].

Por fim, a borracha de estireno-butadieno, SBR, é das mais consumidas no mundo juntamente com a borracha natural. As unidades repetitivas desta borracha têm como base monómeros de butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) e estireno ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$) originando o copolímero apresentado na Figura 25. De notar, mais uma vez que x e y representam as respectivas frações de butadieno e estireno [109]. A polimerização por emulsão é a mais comum para a produção deste copolímero [54]. Também aqui a variação de parâmetros gera vários grupos comerciais como o conteúdo em estireno que pode variar entre 23 a 40% ou a variação da temperatura de polimerização originando SBR quente ($55\text{ }^\circ\text{C}$) e frio ($5\text{ a }10\text{ }^\circ\text{C}$)[54].

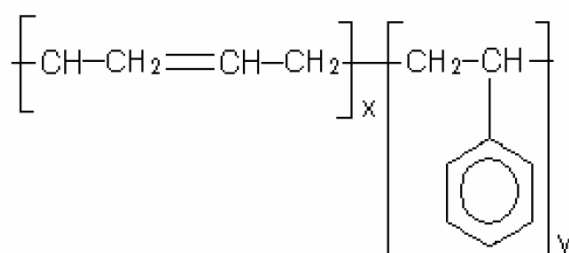


Figura 25 – Fórmula estrutural do SBR [109].

Relativamente às propriedades da SBR vulcanizada salienta-se que com a adição de reforços pode adquirir teoricamente o mesmo patamar de tensão de tração que a borracha natural vulcanizada. Por outro lado, relativamente às suas propriedades elásticas, mesmo com uma quantidade ótima de reforços não atinge o nível de elasticidade que a borracha natural vulcanizada. Já quanto à abrasão exibe teoricamente uma maior resistência que a borracha natural [54].

2.3.6. Soluções de Eliminação e Valorização

A utilização do copolímero EVA tem ganho bastantes adeptos nas mais variadas indústrias especialmente no setor do calçado originando resíduos que não possuem ainda um destino adequado e, neste sentido tem-se testemunhado uma incessante procura de soluções económicas e sustentáveis para solucionar este problema.

As alternativas de valorização encontradas podem ser divididas em três grupos: reciclagem mecânica e química, soluções de reutilização do resíduo de EVA na construção civil e outras alternativas. Estes passam a ser descritos de seguida.

Reciclagem mecânica e química

Mothé e Tavares [110] estudaram um processo com o objetivo de reciclar os resíduos de EVA provenientes da indústria do calçado adicionando-os na forma moída a polissacarídeos. Zattera [111] procurou analisar a recuperação e reaproveitamento de resíduos industriais de EVA produzindo uma nova mistura elastomérica termoplástica a partir da junção de polietileno de alta densidade com EVA, resíduo moído. Esta mistura resultou num produto adequado para utilizações que exijam elevadas resistências ao impacto verificando-se o aumento desta propriedade com o aumento de teor de resíduo. Desta forma, a mistura de EVA com polietileno de alta densidade não se enquadra numa possível reutilização do setor do calçado (materiais muito duros).

Moreira e Soares [112] investigaram também a ação do resíduo EVA como carga de reforço numa formulação elastomérica mais especificamente através da mistura de EVA resíduo com NBR (butadieno-acrilonitrilo). Este seria um estudo interessante para a reutilização na indústria do calçado do EVA uma vez que os resultados mostraram um material com uma dureza (Shore A) entre 40 e 60 utilizável na produção de solas de EVA. Contudo, os resultados obtidos partiram da borracha nitrílica no seu estado puro, ou seja, sem adição de aditivos o que atualmente raramente acontece. Estes mesmos investigadores [113] voltaram a investigar a incorporação do resíduo de etil-vinil-acetato com teor de gel de 63% em borracha nitrílica (NBR) avaliando de uma forma mais aprofundada o comportamento da mistura através da presença ou não de grupos funcionalizados (EVALAH e EVARCO). Sem a presença do grupo funcionalizado verificou-se que com o mínimo teor de 20% em EVAr estas propriedades (viscosidade e propriedades mecânicas) não sofrem variações significativas o que poderia indicar a possibilidade de reutilizar o EVA no setor do calçado adicionando-o em pequenas quantidades à resina. A introdução dos grupos funcionalizados atuou como acelerador do processo de cura e melhor homogeneizador das misturas NBR/EVAr. O estudo em causa é um estudo importante, uma vez que, foi possível verificar que a introdução de EVA resíduo resultou em variadas alterações das propriedades, no entanto, os valores obtidos neste estudo de carga de tração encontram-se todos abaixo do limite mínimo de 8 MPa (definido pelo CTCP) para produção de solas que poderá indicar que a formulação para a aplicação em estudo não será a adequada Oliveira et al. [114] avaliou as propriedades das composições de borracha natural (NR) com resíduo EVA aplicando-o como carga e obtendo um composto sobretudo sem grande prejuízo das propriedades mecânicas. Este estudo é importante na medida em que os resultados aqui obtidos mostram estar dentro do pretendido (maiores que o limite mínimo de

carga de rotura, 8 MPa, maior que o limite mínimo de alongamento na rotura, 300 %), constituindo assim, a primeira investigação na qual a reintrodução de EVA no processo produtivo da indústria do calçado começa a ser mais que uma possibilidade. Zattera et al. [115] procedeu a um estudo comparativo entre o EVA resíduo e o EVA virgem de 18% e 28% de modo a compreender que propriedades se alteram e inclusive calcular o custo energético de moagem no sentido de possibilitar a reciclagem mecânica deste material.

A incorporação de partículas de sílica em resíduos de EVA foi avaliada num estudo realizado por Stael, et al. [116]. A análise dos resultados obtidos permitiu constatar que esta incorporação se refletia numa diminuição das propriedades mecânicas dos compósitos de EVA/sílica assim como uma reduzida compatibilidade do EVA com a sílica.

Santos [117], realizou um estudo acerca da influência da adição de resíduo industrial (EVA e poliéster) ou cargas (areia e diatomita) nas propriedades mecânicas da resina de poliéster. Amostras foram produzidas e testadas para a avaliação das propriedades de flexão e resistência de impacto concluindo-se que o uso de resíduos industriais de poliéster e EVA como cargas em matrizes de compósitos poliméricos é uma alternativa viável.

Oliveira [56] estudou o reaproveitamento de resíduos, nomeadamente o EVA na indústria do calçado com formulações de borracha (mistura de 20 phr de NR e SBR e 60 phr de polibutadieno) em que os resultados obtidos apontaram para a viabilidade desta hipótese sendo apenas necessário a produção em maior escala de alguma solas para validação. Verificou-se que a introdução de teores de EVAr não afetou a densidade, resistência à flexão ou a estabilidade térmica. Em relação às propriedades de abrasão pioraram apenas ligeiramente para teores de resíduos superiores a 20% e, segundo o autor, tal não coloca em causa a sua utilização no setor do calçado. [118].

Silva et al.[55] procederam a investigação com o intuito da reutilização de resíduos de EVA do setor do calçado. Deste modo, a mistura utilizada foi de EVA/EVAr/ CaCO_3 com a fixação de 10% e de 20% de CaCO_3 . Para 10 % de CaCO_3 estudou-se a variação do teor de EVAr em 10, 20 e 30%, correspondendo respetivamente a 80, 70 e 60 % de EVA. Já para a proporção de 20% de CaCO_3 estudou-se a mesma do teor de EVAr correspondendo a, respetivamente, 70, 60 e 50 % para EVA. Mais uma vez, os resultados indicaram que as composições contendo 20% de EVAr são as que terão maior aplicabilidade na produção do calçado. De notar que, no entanto, os resultados de dureza e os valores de abrasão favorecem o uso em todas as composições. Este estudo reafirma ainda que se comprova a possibilidade de utilização de

resíduos de EVA em composições para uso em processo de injeção (solados) e compressão (entre-solas/ palmilhas/ cabide).

Montagnoli et al. [119] conduziram uma análise termogravimétrica a cinco resíduos distintos de EVA da indústria do calçado com o objetivo de obter informação fundamental (etapas de degradação, teor de vinil-acetato) para análise da viabilidade da reciclagem química deste material.

Montagnoli et al. [120] analisaram a alternativa de desvulcanização do resíduo EVA possibilitando a sua reutilização na indústria do calçado. O estudo passou por caracterizar os resíduos para os desvulcanizar, com o objetivo de os aproximar das propriedades do material virgem. Mais recentemente está a ser desenvolvido um estudo na continuidade do anterior visando precisamente a despolimerização (reciclagem química) do resíduo EVA [121].

Moretto [122] encontra-se a desenvolver um estudo que consiste na despolimerização do resíduo EVA por meio de um solvente clorado e jatos de ozono. Ao material resultante será adicionado PVC virgem com o objetivo de permitir a sua utilização na indústria do calçado.

Num estudo realizado por Rezende et al. [123], avaliaram-se as propriedades mecânicas de misturas de EVA/LDPE modificadas com resíduo de EVA e SBR do sector do calçado. Quando comparado com o resíduo de SBR o EVA mostrou ser mais compatível com a mistura de EVA/LDPE e salienta-se ainda que a incorporação destes resíduos conduziu a um aumento da rigidez do material final.

Por fim, a título de resumo, é possível verificar que a maior parte dos estudos se centram na reciclagem mecânica e destes, os que parecem ser aplicáveis na indústria do calçado são as formulações com borracha natural e nitrilica, sendo que, os casos de mistura com polietileno de alta densidade resultam em matérias muito duras não compatíveis na aplicação na produção se solas. Já quanto à possibilidade de desvulcanização, procedendo então a uma reciclagem química, os estudos encontrados estão ainda em desenvolvimento e inacessíveis, pelo que os resultados analisados não permitem tirar conclusões objetivas.

Reutilização do resíduo de EVA na construção civil

Atualmente a preservação dos recursos naturais existentes no planeta é fundamental sendo que, o setor da construção representa uma fatia considerável de resíduos produzidos em Portugal. Esta é uma situação comum nos demais estados membros da União Europeia com uma produção anual global de 100 milhões de toneladas de resíduos de construção e demolição [124]. Desta forma, verifica-se assim uma crescente preocupação no controlo desta realidade [125]. Neste contexto tem-se estudado várias formas de reduzir o consumo de

recursos naturais neste setor e uma dessas formas consiste no reaproveitamento do resíduo de EVA proveniente da indústria do calçado para produzir compósitos de cimento aplicados como elementos não estruturais (enchimentos de lajes que venham a servir de suporte de pessoas e objetos) [126, 127]. De salientar que Garlet em 1998 iniciou a avaliação da sua utilização na construção civil e a partir desta fase vários projetos se seguiram para a consolidação desta aplicação [128].

Silva et al. [129] estudaram a utilização de EVA resíduo em blocos para aplicação como alvenaria de vedação sem fim estrutural. Melo & Filho [126] realizaram também um estudo de análise do desempenho de muros protótipos construídos a partir de blocos de EVA resíduo. Santiago et al. analisou também o comportamento mecânico de betão leve produzido com resíduo de EVA [130]. Nos estudos referidos, as misturas para a formação dos compósitos de EVA são efetuadas com recurso a betoneiras com diferentes proporções de misturas incluindo cimento, areia, EVAr e brita. As principais características estudadas são a resistência à compressão e o módulo de elasticidade. A absorção de água é também um fator importante que é necessário estudar antes de realizar as proporções de mistura. Os resultados foram satisfatórios na medida em que permitem a utilização de quantidades consideráveis deste resíduo em elementos não estruturais.

Outras alternativas

Outras alternativas de valorização do resíduo de EVA tem vindo a ser estudadas, nomeadamente um estudo desenvolvido por Ledur et al. [131] que confirmou a possibilidade de aplicação do resíduo de EVA na produção de papeleiras. A mistura utilizada para a sua manufatura foi também composta por resíduo de polietileno e carbonato de cálcio na seguinte proporção PE/EVA/CaCO₃, 51/24,5/24,5 em massa.

Também se investigou com sucesso a aplicação deste resíduo em pisos de centros desportivos [132] ou ainda, a sua utilização num compósito de cimento nas com aplicação diferente das anteriormente descritas, nomeadamente para produção de caixas de abelhas modelo *Langstroth* em substituição da madeira, uma nova potencialidade de aplicação do resíduo de EVA [133].

Muitas outras formas de reutilização do resíduo em causa já se põem em prática salientando-se o projeto EVAMARIA [134], criado precisamente com esse intuito que através de tecnologias artesanais (novas formas de inovação de trabalhos manuais) transforma os resíduos de EVA em obras de arte (Figura 26 A e B).

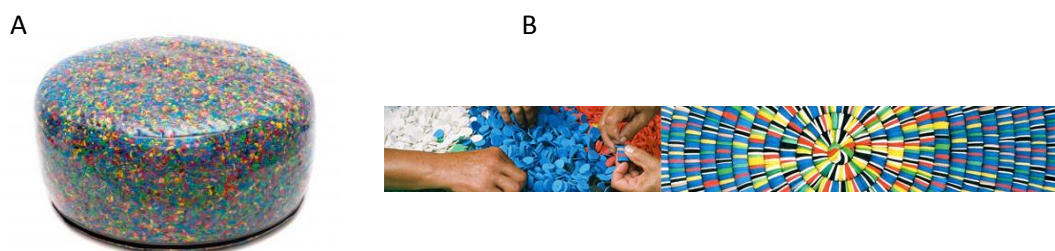


Figura 26 – A: Puff construído a partir de resíduos de EVA; B: Produção de desenhos artesanais a partir de resíduos de EVA [134].

3. Materiais e Métodos

É importante referir que o processamento das misturas quer relativas às placas quer às solas, assim como os ensaios de reometria foram realizados com a colaboração e nas instalações da Procalçado – Produtora de Componentes para Calçado, S.A. Relativamente aos ensaios de flexão, rasgamento, tração, densidade, abrasão e dureza foram executados com a participação e nas instalações do Centro Tecnológico do Calçado de São João da Madeira.

3.1 *Processamento das Placas*

3.1.1 *Materiais*

- ✓ Formulação com base NR (L159);
- ✓ Formulação com base NBR (N383);
- ✓ Formulação com base SBR (L120);
- ✓ Resíduo de EVA.

3.1.2 *Protocolo*

Neste trabalho experimental, considerando os estudos efetuados sobre a valorização do EVA resíduo, este será misturado com três formulações de elastómeros cedidas pela empresa Procalçado – Produtora de Componentes para Calçado, S.A, nomeadamente NR, NBR e SBR para os teores de 10 e 20 phr (quantidade de determinado composto de EVA resíduo em relação à quantidade total de borracha pura, NR, NBR e SBR). Importa referir que o método de processamento que se utilizou foi a compressão por moldagem, uma vez que este se aplica aos elastómeros com os quais se vai fazer a mistura com o EVA. Para cada formulação sabe-se que a quantidade de plástico presente é de:

- ✓ L159 (base NR) - 66% polímero
- ✓ N383 (base NBR)- 55% polímero
- ✓ L120 (base SBR) - 66% polímero

Desta forma é possível retirar a quantidade necessária de resíduo para os teores de 10 e 20 phr com os respetivos cálculos apresentados em ANEXO C.

Tabela 6 – Quantidade de final em cada mistura para os teores de 10 e 20 phr por elastómero.

EVA a adicionar (g) a 600 g de elastómeros	NR/L159	NBR/N383	SBRL120
10 phr	39,6 + 600	33,0 + 600	39,6 + 600
20 phr	79,2 + 600	66,0 + 600	79,2 + 600

A Tabela 7 apresenta a designação das amostras (placas) efetuadas para cada elastómero. Foram feitas para cada mistura uma placa exceto para o teor de 20 phr no qual se definiram duas amostras uma vez que corresponde ao teor que apresenta maior interesse estudar para a empresa, e para avaliar o envelhecimento. A razão pela qual se fez apenas uma placa com os teores 0 e 10 phr nas várias misturas reside no facto de ser necessário saber se para esse teor os resultados seriam viáveis, caso a incorporação a 20 phr não fosse viável.

Tabela 7 – Designação das amostras a efetuar para cada mistura.

Teor de resíduo EVA/elastómeros	NR/L159	NBR/N383	SBR/L120
0 phr	1	4	7
10 phr	2	5	8
20 phr	3	6	9
20 phr para envelhecimento	10	11	12

No sentido de ter a noção da adequada mistura do resíduo com os elastómeros (Figuras 27 A, B, C) teve-se o cuidado de selecionar as borrachas NR, NBR e SBR de cor escura (beije escuro, cinzento escuro e castanho escuro respetivamente) e EVA de cor clara (branco).

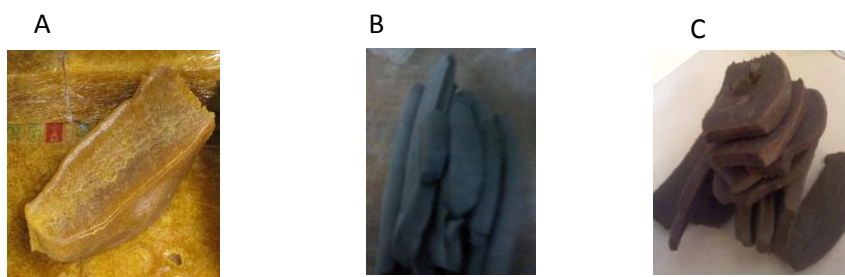


Figura 27 – A: NR; B: NBR; C: SBR.

O resíduo de EVA usado, de cor clara (Figura 28 A) foi primeiramente moído. A moagem efetuada, consistiu na utilização de equipamento já existente na empresa,

nomeadamente, através do misturador de rolos, resultando num EVA resíduo esfarelado (Figura 28 B).



Figura 28 – A: Resíduo EVA; B: EVA moído

Terminada a preparação das misturas (pesagem de 600 g de cada elastómero, moagem do EVA resíduo e pesagem) seguiu-se à introdução destas (por ordem de teor mais baixo de resíduo) no misturador de rolos (Figura 29) previamente aquecido durante 1 h para estabilizar a temperatura. Para cada amostra efetuou-se o seguinte procedimento, de acordo os procedimentos aplicados na empresa:

- ✓ Introduziram-se os 600 g de elastómero nos cilindros com uma abertura de 8 e realizaram-se 10 passagens. Entende-se por uma passagem, como o próprio nome indica, a passagem de todo o plástico no cilindro cuja massa formada pela compressão nos cilindros vai sendo enrolada;
- ✓ Desses 600 g retiram-se 150 g para mistura com o resíduo no cilindro com abertura de 4. Foram efetuadas 8 passagens;
- ✓ Juntou-se os restantes 450 g de elastómero com abertura de 4 e realizaram-se 8 passagens.
- ✓ Passou-se para abertura 8 com 5 passagens.

Para cada passagem teve-se o cuidado de anotar observações relativas à mistura do EVA no plástico. Sendo assim, aquando da 1ª fase de mistura do EVA resíduo com as diferentes formulações de elastómeros de 150 g foi possível observar que apenas a partir da sexta passagem se verificou a máxima homogeneidade da mistura. Nas primeiras passagens, o material assemelha-se a uma espécie de papel fraco que se rasga facilmente. A partir da sexta passagem nota-se a presença de resíduo com pequenas porções do mesmo (pintas brancas) em cada plástico, que por mais vezes que se passasse novamente no cilindro não desapareciam. Na 2ª etapa de mistura (mistura dos restantes 450 g com os 150 g adicionados ao EVA) a homogeneidade observou-se ao fim de 5 passagens. No início da mistura apareciam longas tiras esbranquiçadas intercaladas com a cor forte do plástico correspondente e a partir

da quinta passagem a cor da mistura tornava-se igual por todo, sem contudo, nunca desaparecerem totalmente as pintas brancas.



Figura 29 – Misturador de rolos.

Após a mistura segue-se o corte (Figura 30 A) com cerca de 600 g para introdução na prensa a 165 ° C e 180 bar (Figura 30 B) e obtenção da placa expandida (Figura 30 C).



Figura 30 – A: Placa cortada; B: Prensa; C: Placas expandidas.

De notar ainda que para cada teor foi retirada uma amostra para a reometria antes da introdução na prensa onde ocorre a vulcanização (compressão por moldagem).

3.2 *Ensaaios nas placas*

Em primeiro lugar procedeu-se à atribuição de um número à referência de cada placa para facilitar a sua leitura e assim evitar erros de escrita nos futuros provetes (Tabela 7, anteriormente referida).

Em seguida, com auxílio do x-ato, cortaram-se estas placas e a partir destas prepararam-se ainda dois tipos de provetes, uns de maiores dimensões e outros de dimensões

mais reduzidas. Para os de maiores dimensões usou-se o molde de referência ROSS e para o segundo um cortante de referência CRT-15 (Figura 31).

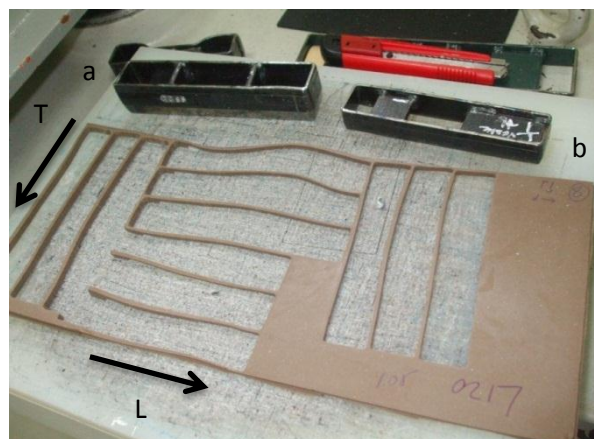


Figura 31 - Cortantes a) ROSS) e b) CRT-15 utilizados no corte dos provetes para cada placa.

Os tipos de provetes foram cortados utilizando um instrumento denominado balancé (Figura 32) que funciona como uma espécie de martelo aplicado sobre o cortante pretendido.



Figura 32 – Balancé utilizado no corte das placas.

Para cada placa cortaram-se doze provetes sendo metade de cada tipo. Refere-se ainda que dos seis provetes com as mesmas dimensões, três cortaram-se na direção longitudinal e os restantes três na direção transversal (Figura 31). No final de cada corte teve-se o cuidado de atribuir a referência com o número correspondente e, além disso, L caso tenha sido um corte longitudinal ou T, caso o corte efetuado tenha sido transversal (exemplo: n (1, 2, 3 ...) L ou n (1, 2, 3 ...) T).

Terminado o corte dos provetes seguiu-se o seu desbaste no lado contrário ao da referência por meio de uma lixadora (Figura 33).



Figura 33 - Lixadora Lirel Lima Resel, Lda.

Os provetes de maiores dimensões foram desgastados a todo o comprimento até apresentarem uma espessura entre 2,80 e 3,20 mm, sendo 3 mm o ideal segundo os normativos aplicados no Centro Tecnológico do Calçado.

Já os provetes de menores dimensões desgastaram-se até uma espessura compreendida entre 1,80 e 2,20 mm (espessura ideal de 2 mm). De notar que a espessura foi medida usando a craveira e durante o desbaste utilizaram-se também umas luvas próprias (Figura 34).



Figura 34 – Craveira e luvas usadas no desbaste dos corpos de prova.

3.2.1 Reometria

Após a ligação do reómetro (GIBITRE RHEOCHECK OSCILLATING DISK) e posterior regulação deste para os parâmetros de ensaio (temperatura de 190 °C e tempo de 3 minutos) seguiu-se um tempo de espera até à estabilização da temperatura. Terminado este período colocou-se a provete com cerca de 8 a 12 gramas no topo do disco e fecharam-se

imediatamente os pratos. Por fim, aguardou-se que o ensaio terminasse e fez-se a posterior impressão dos resultados obtidos, operações estas que são executadas automaticamente pelo aparelho. Realizaram-se 2 amostras para cada teor de 0 phr (sem adição), 10 phr e para a de 20 phr efetuaram-se 4 amostras. A referência atribuída foi de K.n em que K corresponde à anterior numeração de cada material (1,2,3,4,5,6,7,8,9) e n ao número de amostras efetuado para cada. A título de exemplo para a mistura L159/NR será:1.1;1.2;2.1;2.2;3.1;3.2;3.3 e 3.4.

3.2.2 Ensaio de flexão Ross

Os provetes de maior dimensão utilizaram-se no ensaio de flexão (norma BS 5131-21-1991) tendo sido primeiramente picados (Figura 35 A) e só depois introduzidos no flexómetro à temperatura ambiente de 21 °C (Figura 35 B), onde permaneceram até completarem 150 000 ciclos. De notar que o furo (com 2 mm) se efetuou no sentido de possibilitar o conhecimento da progressão observada no final do teste.

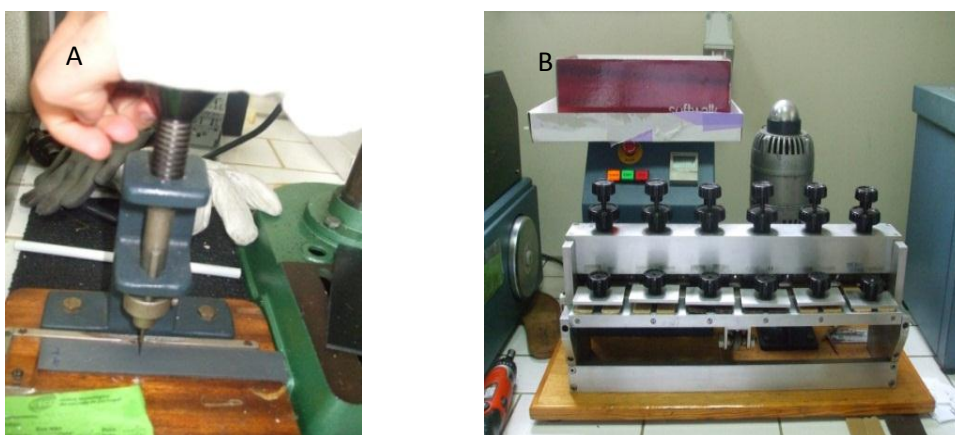


Figura 35 – A: Furo dos provetes através de um Formão; B: Flexómetro

Uma vez terminado o número de ciclos referido mediu-se a progressão do furo do provete dobrando-o e determinando a distância do mesmo de uma ponta a outra com a craveira. Ao resultado obtido na craveira subtraíram-se os dois milímetros correspondentes ao furo e por fim dividiu-se por 150 (150 000 ciclos =150 K ciclos). Desta forma, o resultado final será dado em mm/K ciclo.

3.2.3 Ensaio de Rasgamento

Os provetes resultantes do ensaio de flexão foram ainda aproveitados para o ensaio de rasgamento. Mais uma vez cortaram-se estes provetes usando o cortante com referência CRT-

08 colocando-o junto ao furo do lado mais comprido da provete e fazendo uso do balancê (Figura 36 A). Em seguida desgastaram-se até uma espessura entre 1,80 e 2,20 mm de acordo com os normativos aplicados pelo centro tecnológico do calçado (Figura 36 B) e introduziram-se no dinamómetro para medição da resistência ao rasgamento (Figura 37 B).



Figura 36 – A: Corte dos provetes com cortante a) CRT-08; B: Provetes desgastados entre 1,80 e 2,20

Antes da introdução no dinamómetro foi necessário colocar no programa do computador o produto identificado como BORRACHA, no lugar da amostra a respetiva referência assim como o ensaio a desenvolver. Introduziu-se também no mesmo como variáveis de cada provete a sua espessura medida em três pontos distintos por meio de um comparador de espessura (Figura 37 A) e a média respetiva.

Por fim iniciou-se o ensaio de rasgamento com base na norma EN ISO 20872-2001.



Figura 37 – A: Comparador de espessura; B: dinamómetro

3.2.1 Ensaio de Tração

Os provetes de menores dimensões cortaram-se novamente com o cortante de referência CRT-06 (Figura 38) e introduziram-se no dinamómetro para proceder ao ensaio de tração.



Figura 38 – Corte dos provetes para o ensaio de tração através do cortante a) CRT-06.

Mais uma vez inseriu-se no programa o produto como sendo a borracha e em amostra a referência correspondente. Já o método selecionado, foi o correspondente ao ensaio de tração segundo norma EN ISO 22654-2002.

Fixaram-se parâmetros como a largura de 6 mm, a distância entre garras de 25 mm, as espessuras medidas em três pontos, assim como o cálculo da média respetiva.

Uma vez devidamente colocadas no dinamómetro, foi possível iniciar o ensaio (Figura 39).

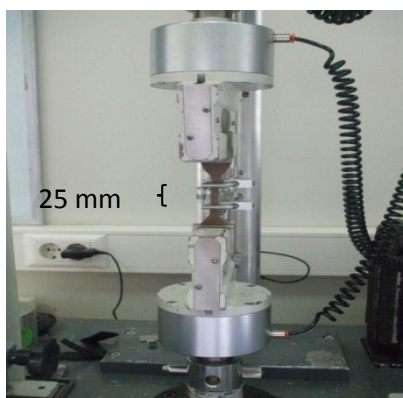


Figura 39 – introdução do provete no dinamómetro.

Para uma noção mais geral do procedimento seguido para os ensaios de flexão, rasgamento e tração apresenta-se a Figura 40. É importante ainda referir que terminado o desbaste dos provetes é necessário esperar por um período de pelo menos 16 h antes de se poder prosseguir com os ensaios de rasgamento e tração.

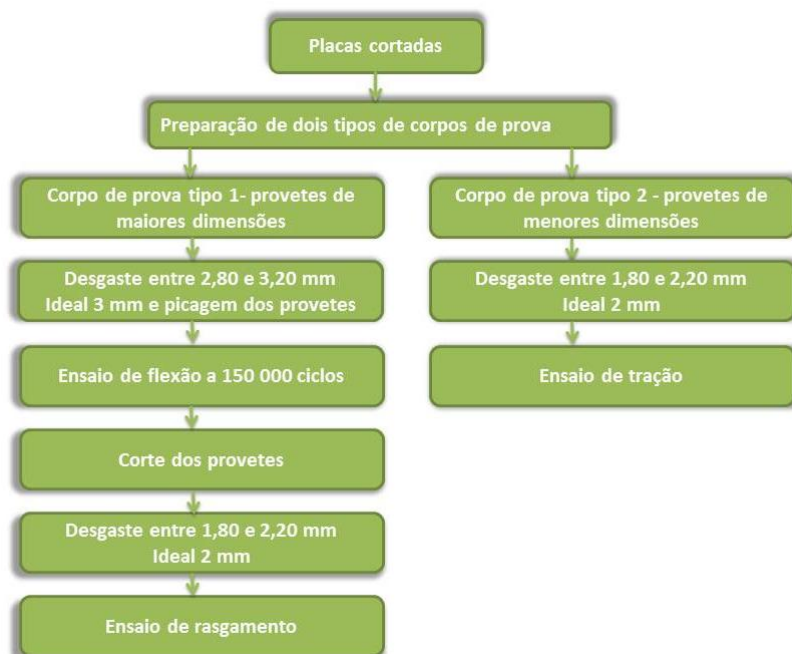


Figura 40 - Procedimento seguido para os ensaios de tração, flexão e rasgamento.

3.2.2 Ensaio para determinação da Densidade

A determinação da densidade foi realizada com base na norma ISO 2781 Método B-2008. Para cada placa retiraram-se duas amostras através de um X-ato ou tesoura e em seguida foram pesadas e introduzidas num *gobelet* contendo álcool (Figura 41 A). Posteriormente encheu-se e pesou-se um picnómetro contendo água destilada. Finalmente introduziu-se a amostra no picnómetro com água e procedeu-se à sua pesagem (Figura 41 B). De notar que a prévia colocação em álcool de cada amostra é importante já que evita a formação de bolhas diminuindo assim a tensão superficial com a água aquando da sua introdução no picnómetro com a mesma (Figura 41 C).

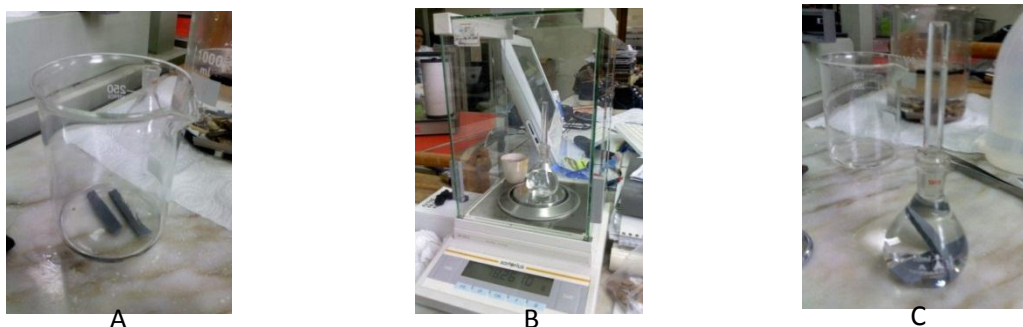


Figura 41 –A: 1ª amostra no *gobelet* contendo álcool; B: Pesagem do picnómetro com água destilada; C: Picnómetro com água destilada e a amostra.

Para o cálculo da densidade relativa, D , utilizou-se a seguinte equação 2, sendo que a massa do picnómetro foi de 30,6061 mg.

$$D = \frac{Massa_{amostra e picnómetro} - Massa_{picnómetro}}{Massa_{picnómetro e água} - Massa_{picnómetro, água e amostra} + Massa_{amostra e picnómetro} - Massa_{picnómetro}} \quad Eq2$$

A densidade relativa é uma grandeza adimensional pois é a densidade ou massa volúmica do EVA comparada com a da água a 4°C. A densidade ou massa volúmica é aproximadamente igual ao valor da densidade relativa em g.cm³.

3.2.3 Abrasão

O ensaio de abrasão foi realizado segundo a norma EN ISO 20871-2001. De cada placa retiraram-se três amostras (ex. 1.1;1.2;1.3) com auxílio do equipamento representado na Figura 42 A. Em seguida, colou-se em cada amostra um bocado de material (bases), apontou-se a referência correspondente (Figura 42 B) e pesou-se.



Figura 42 – A :Equipamento para obtenção das amostras para abrasão; B: Preparação das amostras para pesagem.

Posteriormente inseriu-se na máquina de abrasão (Figura 43 A) cada amostra tendo-se o cuidado de deixar 2 mm de fora (Figura 43 B).

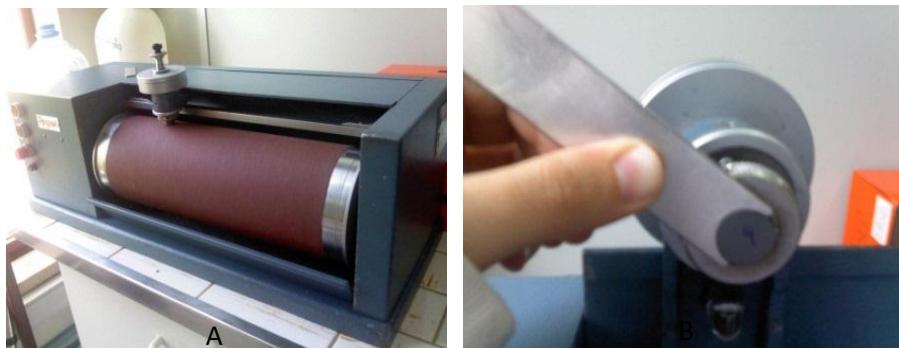


Figura 43 – A: Máquina de abrasão; B: Colocação dos dois milímetros de fora.

Terminada a abrasão pesou-se novamente cada amostra e antes de introduzir a próxima aspirou-se (Figura 44 A) e escovou-se (Figura 44 B) a lixa da máquina de abrasão.



Figura 44 – A: Aspirador; B: Escova

Para o cálculo da abrasão utilizou-se a equação 3 considerando como fator de calibração o valor 194.

$$Abrasão = \frac{média}{densidade} * \frac{200}{factor} \quad Eq3$$

3.2.4 Ensaio de dureza

O ensaio de dureza baseou-se na ISO 868-2003. A determinação deste parâmetro consistiu no encosto do durómetro, ShA, (Figura 45) a cada placa durante 15 segundos e no registo do valor obtido.



Figura 45 – Durómetro.

3.2.5 Envelhecimento

O ensaio de envelhecimento realizou-se para as placas de 20 phr de cada plástico à temperatura de 70 °C durante 24 h. Apenas se procedeu ao envelhecimento das placas com estes teores uma vez que são as que apresentam maior interesse de aplicação por parte da empresa Procalçado – Produtora de Componentes para Calçado, S.A, face aos resultados. Após o seu envelhecimento repetiram-se todos os ensaios acima descritos. De salientar que se atribuiu a referência apresentada na Tabela 7 relativa com a designação 10, 11 e 12 a cada uma destas placas (L159 com 20 phr, N383 com 20 phr, L120 com 20 phr, respetivamente).

3.3 Processamento de Placas 30%

Dado que os resultados obtidos com 20 phr mostraram estar dentro dos limites estabelecidos procedeu-se ao processamento das placas agora com 30 phr. O EVA adicionado a 396 g de NR e SBR e a 330 g de NBR apresenta-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Quantidades de EVA a adicionar a cada um dos elastómeros.

Phr	L159/NR	N383/NBR	L120/SBR
30	118,8	99,0	118,8

Após a preparação destas misturas introduziu-se novamente na prensa (compressão por moldagem tendo-se obtido placas com bolhas (Figura 46). Chegou-se então à conclusão que a adição de 30 phr nas três misturas não era viável ou pela falta de tempo de vulcanização ou porque a quantidade de EVA adicionado não permite ou dificulta significativamente a formação das ligações cruzadas.



Figura 46 – Placa de 30 phr de SBR.

3.4 *Aplicação das misturas na produção de solas*

3.4.1 *Produção de solas e preparação dos provetes*

A produção das solas realizou-se apenas para a percentagem de adição de EVA de 20 phr, uma vez que de acordo com os resultados anteriores nas placas demonstrou ser viável. As solas produziram-se a nível industrial utilizando, por isso, quantidades maiores das misturas tendo em atenção a proporção usada nas placas. Assim, a mistura efetuou-se para 3 kg de L120, L159 e N383 obtendo-se:

✓ L120/L159

600 g de composto → 79,2 g EVA (20 phr)

3 Kg de composto → 396 g EVA

✓ N383

600 g de composto → 66 g EVA (20%)

3kg de composto → 330 g de EVA (20%)

O processamento a nível industrial (Figura 47 A) foi realizado da mesma forma que o procedimento seguido nas placas utilizando um misturador de rolos e a prensa. Salienta-se apenas que o corte do material para introdução nesta última ocorreu através de uma máquina pré-formada que corta a medida certa. A Figura 47 B apresenta as solas produzidas.



Figura 47 – A :Misturador de rolos; B: Solas produzidas de cada material.

Mais uma vez, antes de se proceder ao corte e preparação dos provetes atribuíram-se novas referências (Tabela 9).

Tabela 9 – Referências atribuídas a cada material.

Referência antiga	L159		N383		L120	
	controlo (0 phr)	L159 20 phr	Controlo (0 phr)	N383 20 phr	controlo (0 phr)	L120 20 phr
Nova referência	1	2	3	4	5	6

Efetuuou-se o corte dos provetes da mesma forma que nas placas com a exceção de apenas serem agora três por sola. É importante referir que para o ensaio da flexão o corte foi realizado unicamente na direção longitudinal (Figura 48 A) pois será nesta orientação que ocorrerá. Também para o ensaio da tração o corte dos provetes efetuou-se na direção longitudinal. Já para o ensaio do rasgamento o corte foi transversal (Figura 48 B).

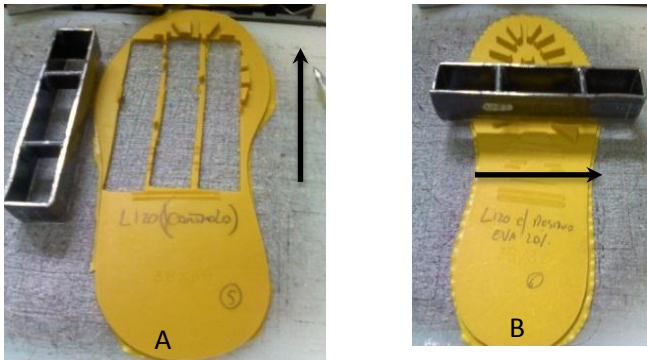


Figura 48 – A: Corte das solas longitudinais; B: Corte das solas transversais.

3.4.2 Ensaios

Os procedimentos seguidos na produção das solas para os ensaios de flexão, rasgamento, tração densidade e abrasão foram os mesmos das placas.

4. Resultados e discussão

A discussão dos resultados obtidos será efetuada à luz de alguns aspetos abordados nos capítulos iniciais, nomeadamente no que diz respeito às propriedades dos materiais obtidos. A título de resumo, salienta-se a natureza química das moléculas dos polímeros, na medida em que, quanto maior o número de ligações duplas presentes maior o número de ligações cruzadas passíveis de serem formadas. Também o tipo de átomos envolvidos nas ligações duplas influencia a sua formação devido ao diferente grau de reatividade, isto é, há diferente tendência para formar ligações (reatividade de $C=C \neq C=O$).

A estrutura das ligações entre as macromoléculas constitui igualmente um fator importante que terá impacto nas propriedades da mistura pois dependem:

- ✓ Da diferente interação entre cargas e o polímero: Estas cargas, como se abordou no capítulo 2.1.4 podem ter um comportamento de reforço melhorando as propriedades, ou, pelo contrário, piorando-as (enchimentos);
- ✓ Da interação polímero - polímero nas ligações enxofre formadas, quer quanto à densidade de reticulação, quer quanto ao comprimento. A própria orientação (anisotropia) das moléculas, caso seja a favor da deformação ou não, também tem implicações nas propriedades.

4.1 *Ensaaios em placas*

4.1.1 *Reometria*

a) Misturas L159/NR

A Figura 49 apresenta o resultado do ensaio de reometria efetuado para a mistura L159/NR. A sua análise é realizada conjuntamente com a Tabela 10, na qual, se apresenta a correspondência de cada cor no gráfico com a respetiva referência (1, 2 e 3 para os teores de 0, 10 e 20 phr da mistura L159, e respetivas réplicas). A partir da sua análise é possível notar-se uma queda acentuada na viscosidade (diminuição do ML). Esta redução pode ser atribuída ao chamado efeito de peptização, no qual, por ação mecânica do cilindro através das várias passagens realizadas degradaram as cadeias moleculares do polímero [54]. Desta forma, a diminuição não será devido ao EVA adicionado, mas sim o resultado da quebra de ligações por ação mecânica do cilindro. Esta é uma conclusão retirada por comparação com os resultados obtidos nas misturas de SBR e NBR que a seguir se apresentam.

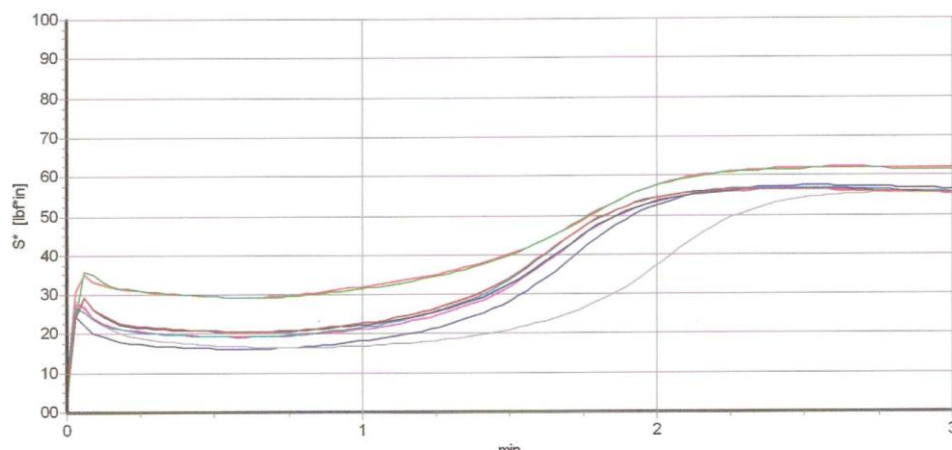


Figura 49 - Curva reométrica para a mistura L159/NR que relaciona o momento da força com o tempo (min).

A Tabela 10 apresenta de forma mais clara o comportamento desta mistura e através do cálculo do declive confirma-se a maior rapidez do processo de vulcanização. De notar que a segunda amostra da mistura com teor de 10 phr (seria a 2.2) não foi considerada uma vez que continha material a menos quando introduzido no reómetro.

Tabela 10 – Resultados obtidos do ensaio de reometria para as misturas de L159/NR.

Referência		ML (lbf.in) $\bar{x} \pm s$ *	t_{s5} (s) $\bar{x} \pm s$ **	$t'90$ (s) $\bar{x} \pm s$ ***	MH (lbf.in) $\bar{x} \pm s$ ****	MH- ML (lbf.in)	Declive
1.1	1	29,35±0,05	73±0,71	123±0,71	61,97±0,23	32,63	0,65
2.1	2	16,19	74	121	57,37	41,18	0,88
3.1	3						
3.2	*****	19,65±0,02	73±1,53	117±1,53	56,59	36,93	0,84
3.3							

*ML: momento da força mínimo; ** t_{s5} :tempo de pré vulcanização; *** $t'90$: tempo ótimo de vulcanização; ****MH: momento da força máximo; ***** média de três valores concordantes. \bar{x} :média; s: desvio padrão

Relativamente ao tempo de pré vulcanização (t_{05}) verifica-se que se manteve sensivelmente o mesmo valor, com uma ligeira diminuição. O tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) apresenta valores ligeiramente mais reduzidos, expressando uma maior rapidez na ocorrência desta. Já o momento da força máximo (MH), como seria de esperar, apresenta uma pequena redução traduzindo-se na diminuição da quantidade de ligações cruzadas formadas. Tal deve-se à adição do EVA que dificulta a formação dessas ligações. De notar que o aumento da rapidez a que ocorre a vulcanização pode indicar a existência de quantidades residuais de peróxido sugerindo que o EVA poderá não ser totalmente inerte.

A Figura 50 construída a partir dos dados da Tabela 10 apresenta o grau de reticulação da mistura em causa. Confirma-se a ocorrência de uma ligeira tendência para aumentar este grau devido à quebra na viscosidade.

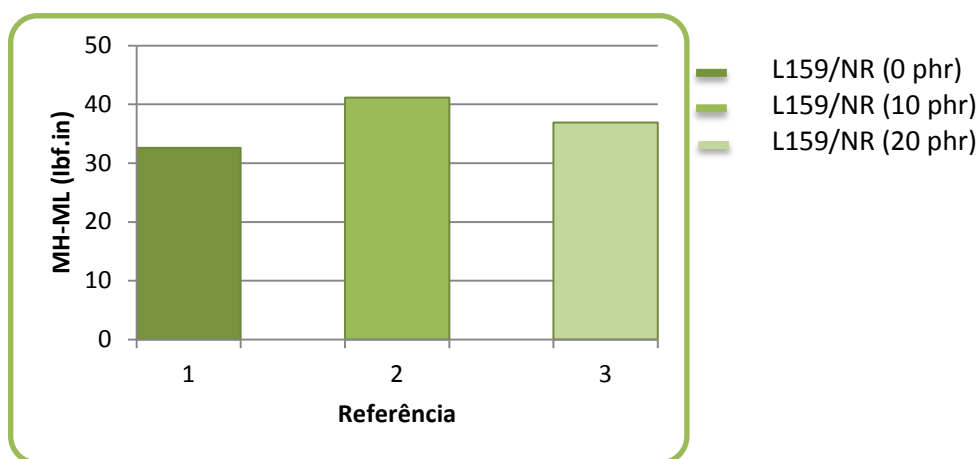


Figura 50 - Grau de reticulação das misturas de L159/NR.

b) Misturas de N383/NBR

A Figura 51 apresenta a curva reométrica relativa às misturas de N383/NBR para os teores de 0 (controlo), 10 e 20 phr (referências 4, 5 e 6 respetivamente) e a Tabela 11 reúne os parâmetros de vulcanização das mesmas. Através da sua observação constata-se um acréscimo do momento da força mínimo com o aumento do teor de adição de EVA de 10 phr e 20 phr o que por sua vez indica um aumento da resistência ao movimento (viscosidade). Relativamente ao tempo de pré-vulcanização verifica-se que à medida que o teor de EVA aumenta na mistura também o período de tempo em que ocorre esta vulcanização é mais precoce. Contudo, esta diminuição do tempo de pré-vulcanização não é muito acentuada e apenas no 2º conjunto de misturas de 20 phr se denota uma diminuição mais destacada.

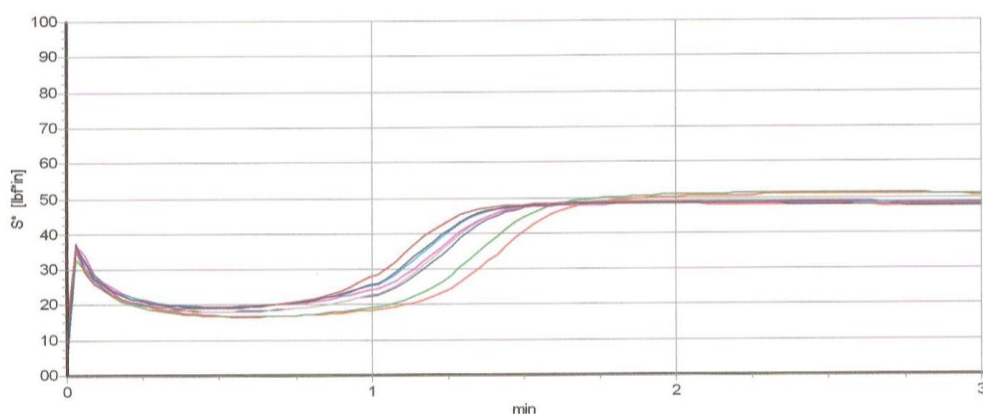










Figura 51 - Curva reométrica relativa à mistura de N383/NBR.

Quanto ao tempo ótimo de vulcanização ($t'90$) verifica-se que diminui ligeiramente à medida que aumenta o teor de EVA nas amostras o que parece indicar uma maior rapidez no processo de vulcanização. Quanto ao momento da força máximo, como seria de esperar, diminui com o aumento do teor de EVA. Este parâmetro, como já foi referido, reflete o nível de ligações cruzadas formadas, assim, a adição de EVA dificulta a formação destas ligações quando se compara com a componente do elastómero puro (efeito de diluição). Finalmente, a diferença entre o momento da força máximo e mínimo confirma esta diminuição do nível de ligações cruzadas. É importante referir que estas diminuições não são significativas, permitindo concluir que a adição de EVA é viável.

Tabela 11 – Resultados obtidos do ensaio de reometria para as misturas de NBR/N383.

Referência		ML (lbf.in) $\bar{x} \pm s$ *	t_{s_5} (seg) $\bar{x} \pm s$ **	$t'90$ (seg) $\bar{x} \pm s$ ***	MH (lbf.in) $\bar{x} \pm s$ ****	MH-ML (lbf.in) x	Declive
 4.1	4	16,71±0,15	69±0,03	97±2,83	51,04±0,25	34,34	1,23
 4.2							
 5.1							
 5.2	5	17,97±0,16	61±0,16	86±0,71	49,01±0,31	31,05	1,27
 6.1							
 6.2							
 6.3	6	19,29±0,28	58±0,28	81±2,08	48,51±0,22	29,22	1,27
 6.4							

*ML: momento da força mínimo; ** t_{s_5} : tempo de pré vulcanização; *** $t'90$: tempo ótimo de vulcanização;

****MH: momento da força máximo; \bar{x} : média; s: desvio padrão.

A Figura 52 expõe de uma forma mais perceptível a diminuição do nível de ligações cruzadas com o aumento de EVA e permite confirmar que este decréscimo não é considerável quando se compara com as restantes misturas.

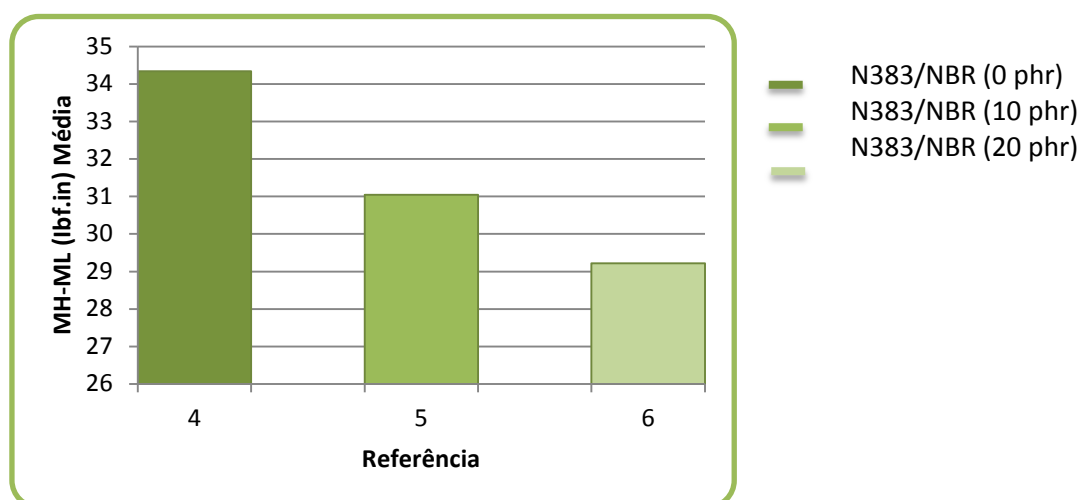


Figura 52 - Grau de reticulação da mistura N383/NBR.

c) Misturas de L120/SBR

Mais uma vez apresenta-se a curva reométrica na Figura 53 relativamente à mistura L120/SBR. As referências utilizadas têm por base a Tabela 12 referindo-se o primeiro número (7, 8 e 9) à mistura de L120/SBR (para os teores de 0,10 e 20 phr) e o segundo ao número de réplicas realizadas.

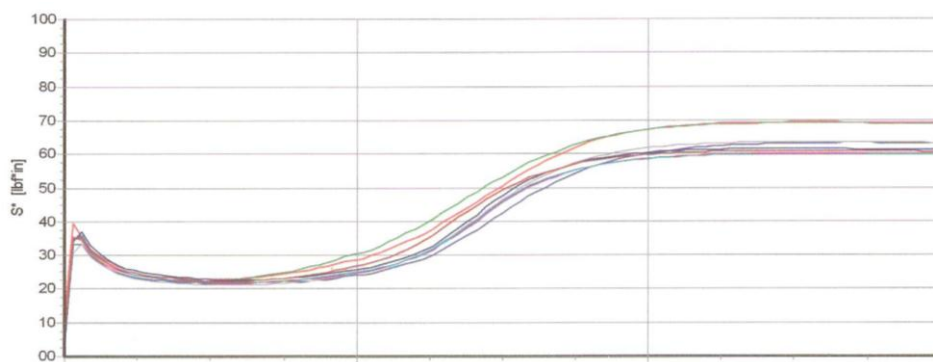










Figura 53 - Curva reométrica relativa à mistura L120/SBR que relaciona o momento da força (lb.f.in) com o tempo (min).

A Tabela 12 agrupa os parâmetros de vulcanização relativos às placas de L120/SBR com as referências correspondentes às cores da Figura 53 .

Tabela 12 – Resultados obtidos para o ensaio de reometria para a mistura de L120.

Referência		ML (lbf.in) $\bar{x} \pm s$ *	ts ₅ (seg) $\bar{x} \pm s$ *	t'90 (seg) $\bar{x} \pm s$ *	MH (lbf.in) $\bar{x} \pm s$ *	MH-ML (lbf.in) Média	Declive
 7.1	7	22,68±0,35	55±2,83	110±0,71	69,30±0,21	46,63	0,86
 7.2							
 8.1	8	21,20±0,15	67±2,12	113±4,95	63,33±0,17	42,14	0,92
 8.2							
 9.1	9	21,77±0,47	65±2,00	107±1,29	60,56±0,77	38,41	0,93
 9.2							
 9.3							
 9.4							

*ML: momento da força mínimo; **ts₅:tempo de pré vulcanização; ***t'90: tempo ótimo de vulcanização; ****MH: momento da força máximo; \bar{x} : média; s: desvio padrão.

Verifica-se curiosamente, uma diminuição ligeira da viscosidade à medida que se aumenta o teor de EVA. A diminuição da viscosidade como já foi em cima referido é expressada pelo diminuição do momento da força mínimo. O tempo de pré-vulcanização é sucessivamente maior quanto maior o EVA adicionado o que é vantajoso, uma vez que valores mais elevados deste parâmetro constituem uma maior resistência à pré-vulcanização. Desta forma, assegura-se um processamento de melhor qualidade. É importante salientar que o maior tempo de vulcanização obtido pode ser explicado pela maior predominância do efeito de diluição. Quanto ao tempo ótimo de vulcanização verifica-se que este praticamente não sofre alteração de mistura para mistura. Finalmente, o nível de formação de ligações cruzadas reduz com o aumento do teor de EVA (pequena diminuição do momento da força máximo). A Tabela 12 confirma o aumento do declive com a adição de EVA, o que implica uma maior velocidade de vulcanização, observada na curva reométrica (Figura 53). Uma possível explicação para este aumento de velocidade será a de que a certa altura ocorre a ativação do peróxido presente no EVA colaborando na vulcanização da mistura. A Figura 54 demonstra a diminuição do nível de formação de ligações cruzadas referida anteriormente.

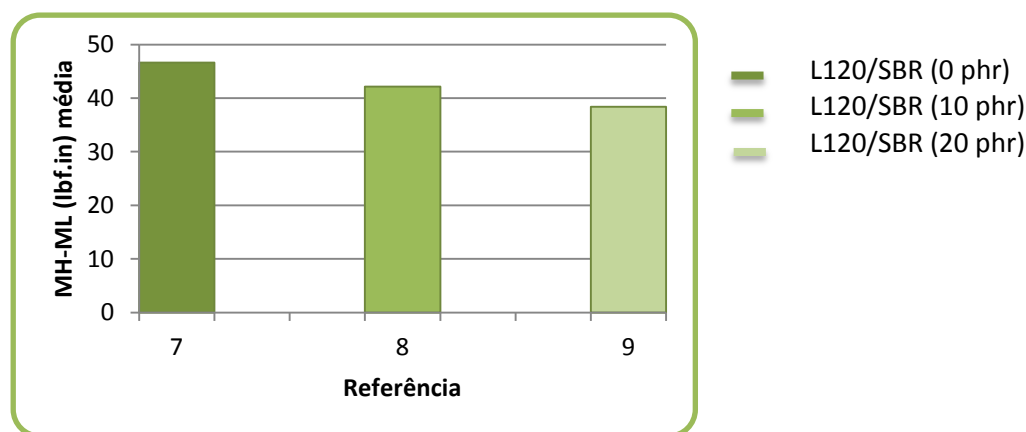


Figura 54 - Grau de reticulação para a mistura L120/SBR.

4.1.2 Ensaio de flexão

Relativamente ao ensaio da flexão nota-se que as alterações verificadas são muito pequenas (valores na ordem das milésimas) com a maioria dos valores a encontrarem-se em torno de 0,00 mm/Kciclo exceto para o caso da mistura L159, sem incorporação de EVA, que apresentou um valor médio de 0,01 mm/ Kciclo. Conclui-se que, para este ensaio, a incorporação de EVA não modificou significativamente esta propriedade na medida em que os resultados obtidos são todos muito inferiores ao definido como máximo pelo centro tecnológico do calçado de 0,10 mm/Kciclo.

Também os resultados obtidos para as misturas envelhecidas mostraram que a alteração produzida pela introdução de EVA foi pouco significativa, uma vez, que os valores de progressão calculados foram de 0,00 mm/Kciclo.

4.1.3 Ensaio de Rasgamento

A Tabela 13 e os gráficos das Figura 55 e 56 apresentam os resultados obtidos para o ensaio de rasgamento. É importante referir-se a realização de uma validação dos resultados, considerando que para tal, a diferença entre o maior e o menor valor não poderia ultrapassar um máximo 12%. De notar que se utilizou uma diferença maior de 12% uma vez que este ensaio produz normalmente uma grande variabilidade entre provetes. Desta forma, certos provetes foram desprezados da média aqui representada. Nos casos em que se desprezou uma amostra por cada 3 provetes longitudinais ou transversais, a média estará representada a negrito na Tabelas 13. É possível consultar todos os resultados obtidos no Anexo E.

Tabela 13 – Resultados relativos ao ensaio de rasgamento.

Referência	Força Média (N/mm)	Desvio Padrão	Referência	Força Média (N/mm)	Desvio padrão	Referência	Força Média (N/mm)	Desvio padrão
1L	25,3	0,1	5L	10,6	0,4	9L	9,7	0,3
1L			5L			9L		
1L			5L			9L		
1T	11,0	0,4	5T	9,2	0,3	9T	8,8	0,0
1T			5T			9T		
1T			5T			9T		
2L	13,1	0,1	6L	10,7	0,7	10L	15,8	0,8
2L			6L			10L		
2L			6L			10L		
2T	15,1	0,4	6L	10,6	0,3	10T	14,6	0,6
2T			6T			10T		
2T			6T			10T		
3L	13,1	3,3	7L	10,1	0,1	11L	10,7	0,2
3L			7L			11L		
3L			7L			11L		
3T	14,9	2,4	7T	9,1	0,5	11T	10,8	0,1
3T			7T			11T		
3T			7T			11T		
4L	12,2	1,2	8L	7,9	0,3	12L	8,8	0,4
4L			8L			12L		
4L			8L			12L		
4T	9,3	0,2	8T	8,7	0,4	12T	7,8	0,2
4T			8T			12T		
4T			8T			12T		

No caso do rasgamento para as provetes longitudinais (Figura 55) verificou-se uma considerável descida do valor de força média para a mistura de borracha natural. Nas restantes misturas verificou-se que a introdução de EVA não produziu alterações significativas. Os valores apresentam-se todos acima do limite desejável com a exceção da provete 8L.

A sujeição ao envelhecimento por parte dos provetes de 20 phr para as misturas de borracha sintética resultou num ligeiro enfraquecimento da resistência ao rasgamento das mesmas quando se compara com os valores de rasgamento obtidos para os provetes de phr sem envelhecimento. Tal pode ter resultado do facto de as ligações polisulfídricas com a temperatura não serem tão estáveis como as estruturas mono sulfídricas, o que conduz a uma alteração na densidade e no tipo de estrutura dessas ligações, originando a diminuição da resistência ao rasgamento.

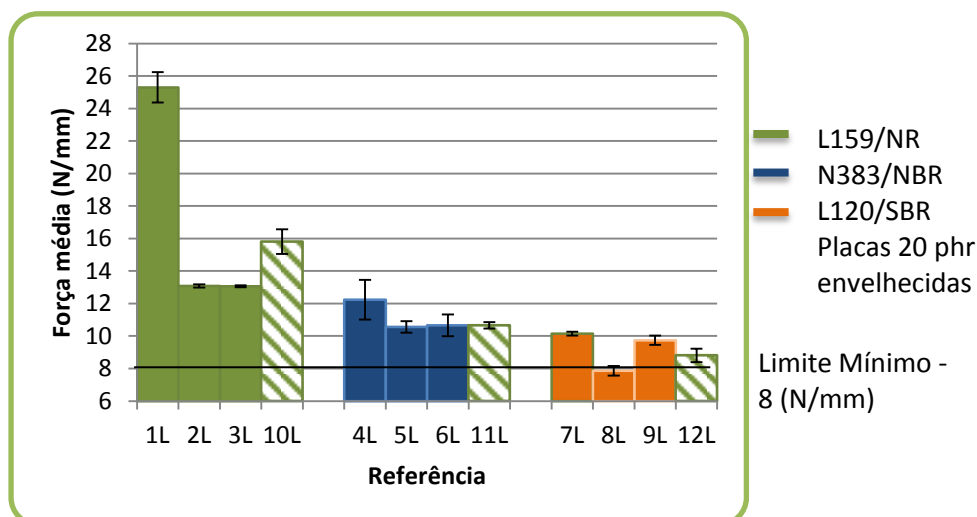


Figura 55 - Força média obtida no ensaio de rasgamento para os provetes longitudinais.

A Figura 56 relativa às provetes transversais para o mesmo ensaio mostraram que a anisotropia é neste ensaio muito crítica, na medida em que se verifica uma variabilidade muito elevada entre as provetes L (Figura 55) e T (Figura 56). Na mistura de borracha natural a adição de EVA atuou como reforço assim como na mistura N383/NBR. Em relação à mistura de L120/SBR com a adição de EVA, a força média de rasgamento tem tendência para diminuir. Neste caso, é importante também referir que a sujeição ao envelhecimento provocou um aumento dos valores de força média para as misturas de L159/NR e N383/NBR. Todas as misturas apresentaram valores de força média superiores ao limite estabelecido pelo centro tecnológico (8 N/mm) do calçado, com a exceção do provete 12 envelhecido.

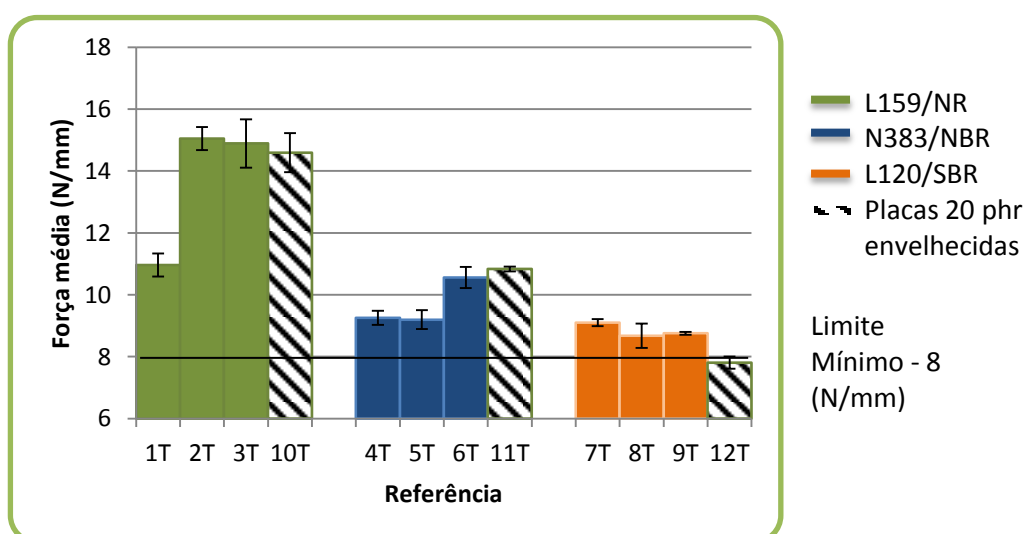


Figura 56 - Força média obtida no ensaio de rasgamento para os provetes transversais.

4.1.4 *Ensaio de Tração*

As Tabelas 14 e 15 e Figuras 57 e 58 apresentam os resultados obtidos no ensaio de tração. É importante referir-se a realização de uma validação dos resultados, considerando que para tal, a diferença entre o maior e o menor valor (carga de rotura, alongamento e módulo) não poderia ultrapassar os 10%. Desta forma, certos provetes foram desprezados da média aqui representada. Nos casos em que se desprezou uma amostra por cada 3 provetes longitudinais ou transversais, para obtenção de 2 valores concordantes, a média estará representada a negrito nas Tabelas 14 e 15.

Os resultados de tração obtidos através do sistema de aquisição de dados podem ser consultados em ANEXO F.

Relativamente a este ensaio apresentam-se as Figuras 57 e 58 correspondendo aos resultados obtidos para os provetes longitudinais e transversais, respetivamente. Para a Figura 57 e no que diz respeito à mistura de borracha natural, verifica-se uma tendência de diminuição da carga de rotura com a adição de EVA, o que implica que este resíduo atua como uma carga não reforçante (enchimento) dificultando a formação de ligações cruzadas. Esta maior dificuldade na formação destas ligações é notória no ensaio de reometria com valores mais baixos do momento da força máximo. Salienta-se, no entanto, que a tendência de diminuição é muito reduzida e que se encontra acima do limite mínimo de 8 MPa definido pelo centro tecnológico do calçado para este parâmetro. Quanto à placa envelhecida, verifica-se uma melhoria desta propriedade, o que pode, provavelmente, dever-se ao facto de com o envelhecimento ocorrer uma redistribuição das ligações e assim resultar em efeitos positivos. De notar, contudo, que para outras propriedades pode ter o efeito contrário e piorar a propriedade como é o caso da abrasão que será discutida posteriormente. A análise da Figura 57 permite também observar que os valores de carga de rotura da borracha natural são muito mais elevados quando comparados com as borrachas sintéticas, o que pode ser explicado pelo facto da deformação aproximar as cadeias de tal forma, que origina zonas cristalinas. Estas zonas atuam como um reforço adicional resultando em valores de carga mais elevados. No que concerne às borrachas sintéticas, estas não têm este reforço pelo que originam valores de carga inferiores.

A mesma Figura (57) revela que a borracha nitrílica apresenta valores muito mais baixos de carga na rotura (10,27 MPa) que a borracha natural, como teoricamente seria de esperar.

Tabela 14 – Resultados relativos ao ensaio de tração.

Referência	Carga na rotura Média (MPa)	Desvio padrão	Alongamento na rotura Média (%)	Desvio Padrão	Módulo a 300% Média (MPa)	Desvio Padrão
1L						
1L	16,68	0,48	565,00	9,83	4,4	0,11
1L						
1T						
1T	16,58	0,69	574,65	18,29	4,4	0,36
1T						
2L						
2L	15,76	0,79	635,33	1,12	3,8	0,24
2L						
2T						
2T	14,67	0,73	571,00	28,17	3,9	0,16
2T						
3L						
3L	15,92	0,08	609,71	2,14	4,0	0,03
3L						
3T						
3T	15,63	0,66	589,81	7,54	4,2	0,11
3T						
4L						
4L	10,27	0,12	741,28	11,57	2,4	0,06
4L						
4T						
4T	11,06	0,37	746,91	27,18	2,5	0,12
4T						
5L						
5L	9,81	0,22	742,30	18,27	2,6	0,09
5L						
5T						
5T	10,30	0,29	782,18	4,14	2,6	0,15
5T						
6L						
6L	8,67	0,20	731,00	5,25	2,7	0,06
6L						
6T						
6T	8,79	0,23	714,78	10,71	2,8	0,07
6T						

Referência	Carga na rotura Média (MPa)	Desvio padrão	Alongamento na rotura Média (%)	Desvio Padrão	Módulo a 300 Média (%)	Desvio Padrão
7L						
7L	9,90	0,26	620,02	20,53	2,4	0,11
7L						
7T						
7T	10,88	0,50	576,93	8,27	3,4	0,41
7T						
8L						
8L	13,04	0,10	754,10	4,53	2,3	0,05
8L						
8T						
8T	12,59	0,09	707,08	5,59	2,6	0,18
8T						
9L						
9L	10,97	0,36	682,13	23,53	2,4	0,05
9L						
9T						
9T	11,50	0,01	666,84	13,72	3,0	0,05
9T						
10L						
10L	18,00	0,57	555,72	17,29	5,3	0,23
10L						
10T						
10T	18,61	0,66	541,81	18,70	5,6	0,08
10T						
11L						
11L	9,27	0,00	623,76	28,05	3,0	0,11
11L						
11T						
11T	9,24	0,36	623,16	7,90	3,0	0,17
11T						
12L						
12L	13,59	0,85	583,63	15,91	3,6	0,25
12L						
12T						
12T	11,82	0,37	546,89	18,01	3,9	0,08
12T						

Tabela 15 – Resultados relativos ao ensaio de tração.

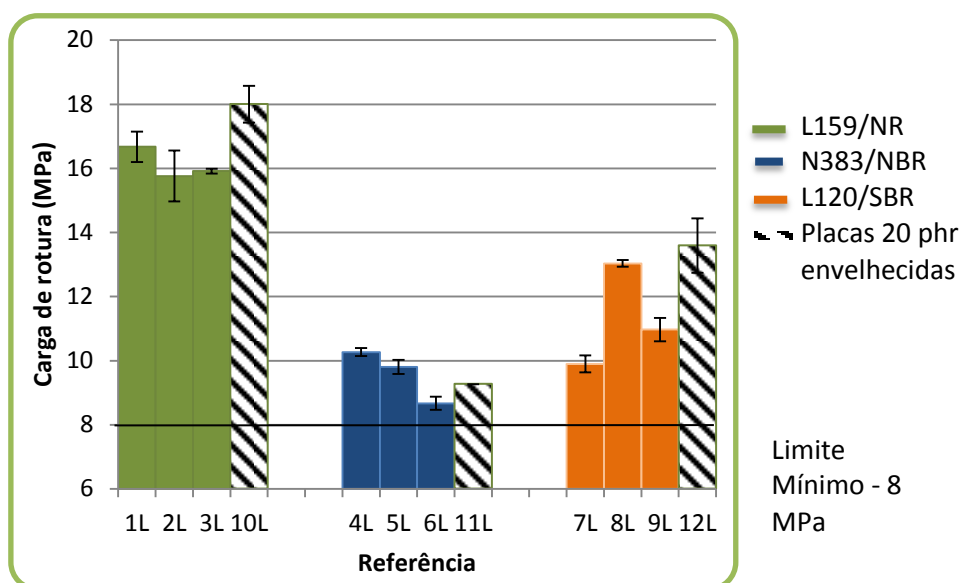


Figura 57 - Resultados obtidos para a carga de rotura nos provetes longitudinais.

Como referido ao longo do presente trabalho as propriedades estudadas dependem de vários fatores como o tipo de polímero, as cargas usadas, o processamento de cura, a densidade de ligações cruzadas formadas, explicando o valor mais baixo de carga de rotura (10,27 MPa) para o composto base de NBR (0% de EVA). A adição de EVA ao N383 resultou também num pequeno decréscimo da carga de rotura, que ainda assim não colocou em causa a sua adição, pois encontra-se acima do valor limite mínimo. Também nesta mistura, o EVA pareceu desempenhar o papel de carga não reforçante. Constatou-se ainda que a placa que sofreu o envelhecimento resultou numa pequena diminuição na carga de rotura comparativamente com o composto base de NBR (composto sem adição de EVA).

Quanto à mistura de L120/SBR é possível verificar que o composto base parte também de valores muito inferiores de carga na rotura em relação aos da borracha natural. Verificou-se então que a adição de EVA de 10 phr atuou como reforço observando-se um aumento considerável do valor de carga (de 9,90 MPa para 13,04 MPa). Neste caso, o efeito de reforço ultrapassou o efeito de diluição e para tal contribuiu o facto de se partir de valores baixos. Conclui-se também que provavelmente o EVA moído poderá não ser totalmente inerte, podendo o peróxido não ter sido completamente consumido, atuando assim no sentido de criar ligações e consequentemente melhorar a propriedade (carga de tração). Pelo contrário, a adição de 20 phr resultou numa redução desta propriedade. No que respeita ao envelhecimento de placas de 20 phr de L120/SBR verificou-se que a carga de rotura apresenta

uma tendência para melhorar (aumento da carga de rotura), o que pode ser devido à redistribuição das ligações acima referidas.

No que diz respeito aos resultados para os provetes transversais, apresentados na Figura 58, verificou-se o mesmo comportamento e tendências de redução ou aumento da carga de rotura comparativamente com o obtido para os provetes retiradas no sentido longitudinal. Além disso, os valores obtidos encontram-se dentro da mesma gama dos alcançados nos provetes longitudinais. Apenas na placa de envelhecimento relativa à mistura de L120/SBR se notou uma diferença de comportamento, mínima, relativamente aos provetes longitudinais, já que o valor de carga de rotura aumentou em relação ao composto base (7T). Esta diferença ligeira de comportamento pode ser explicada devido à diferente orientação molecular que como já se referiu anteriormente define as propriedades obtidas.

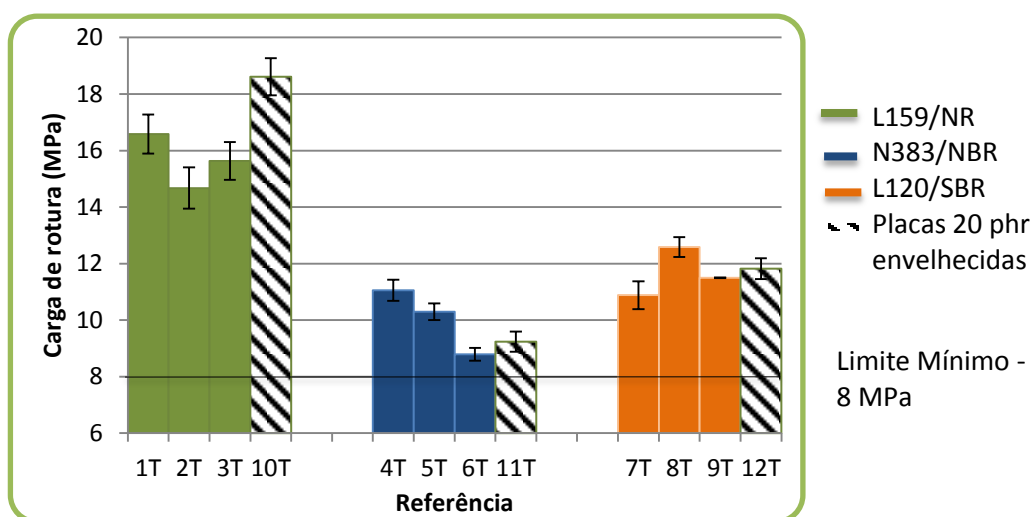


Figura 58 - Resultados obtidos para a carga de rotura nos provetes transversais

O alongamento na rotura dos provetes longitudinais é outro parâmetro, onde, as alterações verificadas se revelaram mínimas, tal como é possível comprovar pela Figura 59. A principal conclusão é que todos os valores de alongamento estão acima do mínimo (300%) estabelecido pelo centro tecnológico do calçado. Esta propriedade não é muito relevante fornecendo-nos apenas uma noção para uma utilização que obrigue a grandes alongamentos. Constatou-se ainda que, em todas as misturas de 10 phr, a tendência foi de uma melhoria (aumento) dos valores de alongamento. Por outro lado, para as misturas de 20 phr, o EVA já atuou como enchimento, registando-se ligeiras tendências de diminuição do alongamento. Além disso, para este parâmetro, o envelhecimento da placa traduziu-se em efeitos negativos,

sem, no entanto, colocar em causa a viabilidade da sua utilização, uma vez que se encontra acima do valor mínimo.

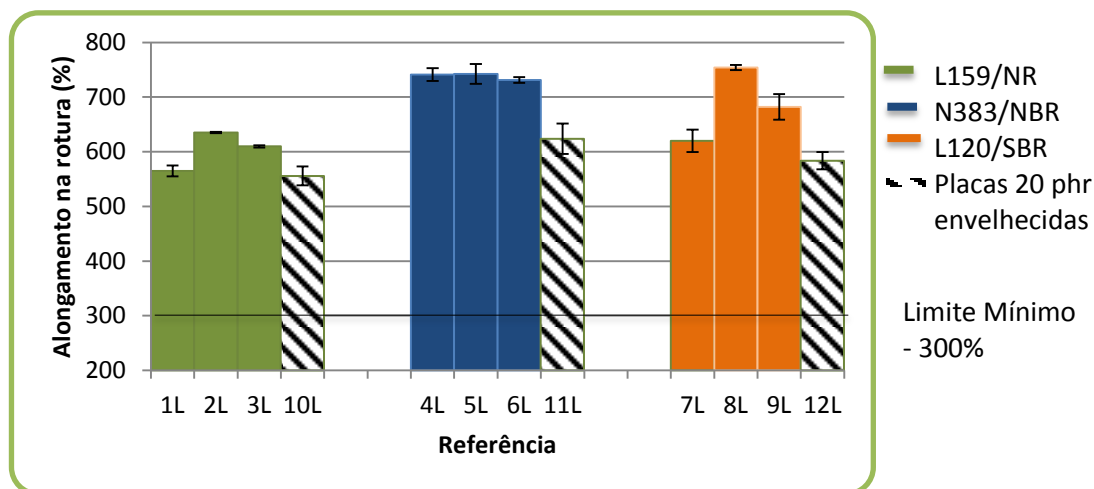


Figura 59 - Alongamento na rotura relativo aos provetes longitudinais.

A análise da Figura 60 relativa aos provetes transversais expressa sensivelmente as mesmas tendências observadas para os longitudinais (Figura 59), ou seja, atuação como reforço de EVA para 10 phr, como enchimento para 20 phr e diminuição do alongamento com envelhecimento, assim como, os mesmos valores de alongamento. Do mesmo modo, todos os valores estão acima do limite mínimo estabelecido.

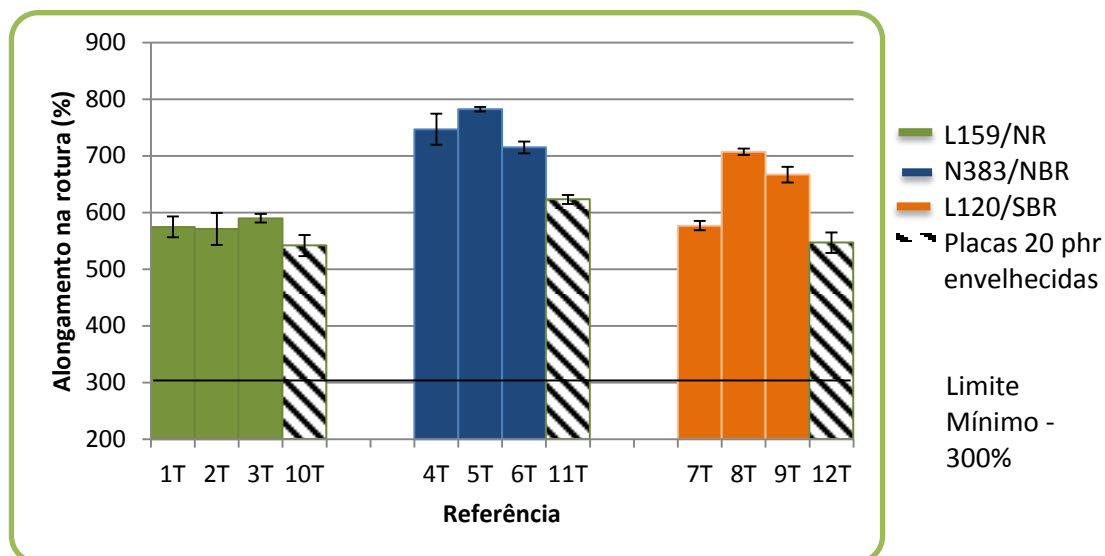


Figura 60 - Alongamento na rotura relativo aos provetes transversais.

O módulo de 300% traduz a força necessária para produzir esse mesmo alongamento (comprimento três vezes maior). Relativamente a este parâmetro foi possível observar que a

borracha natural apresentou módulos maiores (maior dificuldade de ser deformado) que as borrachas sintéticas, como mostra a Figura 61. Estes valores podem dever-se às suprarreferidas zonas de cristalização, assim como, à própria introdução do resíduo [54]. No que diz respeito à mistura de NBR, verifica-se um pequeno aumento do módulo a 300%, sugerindo que o EVA introduzido pode estar a atuar como reforço. Quanto à mistura de L120/SBR, o EVA adicionado praticamente não produziu alteração neste módulo. Por fim, o envelhecimento em todas as misturas conduziu a um aumento do parâmetro em análise.

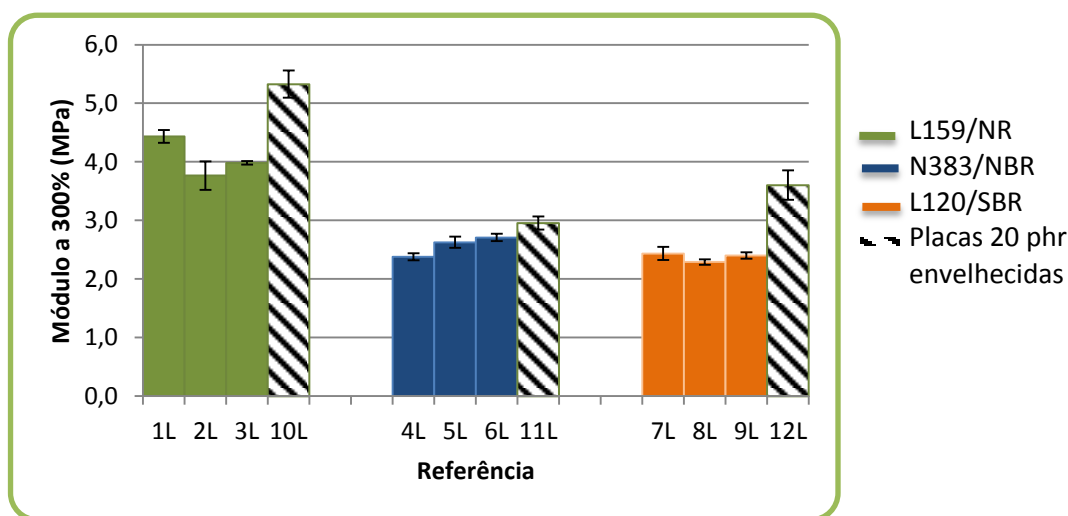


Figura 61 - Módulo a 300% para os provetes longitudinais.

O mesmo comportamento se observou nos provetes transversais para o parâmetro do módulo 300% como é demonstrado pela análise da Figura 62.

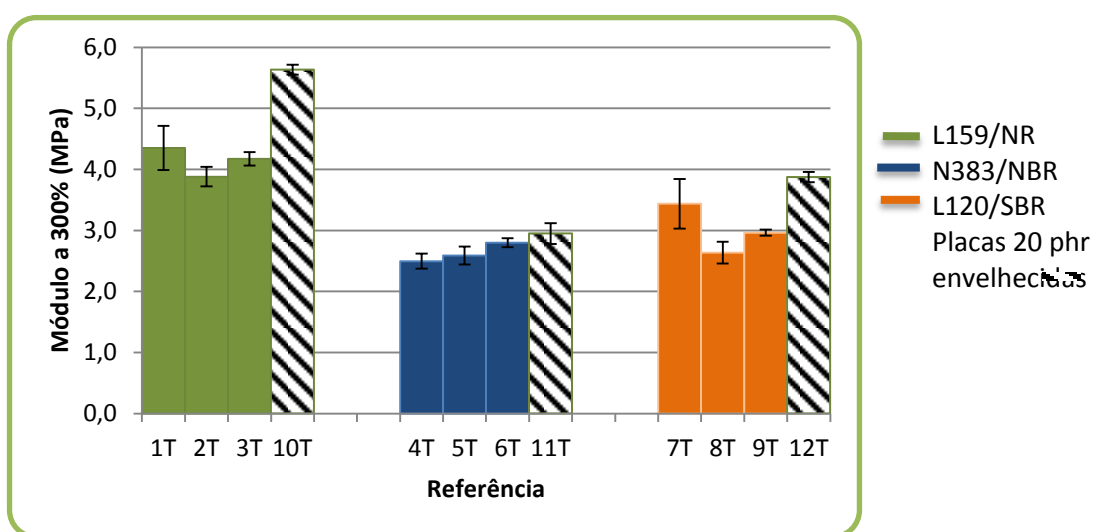


Figura 62 - Módulo a 300% para os provetes transversais.

4.1.5 Densidade

As Tabelas 16 e 17 apresentam os resultados obtidos na determinação da densidade de cada mistura.

Tabela 16 – Resultados relativos ao ensaio de densidade.

Referência	Densidade 1ª amostra (g.cm ⁻³)	Densidade 2ª amostra (g.cm ⁻³)	Densidade média (g.cm ⁻³)	Desvio Padrão
1	1,054	1,070	1,062	0,008
2	1,060	1,070	1,065	0,005
3	1,056	1,053	1,054	0,002
4	1,154	1,154	1,154	0,000
5	1,163	1,186	1,174	0,011
6	1,128	1,126	1,127	0,001
7	1,079	1,077	1,078	0,001
8	1,087	1,087	1,087	0,000
9	1,064	1,052	1,058	0,006

Tabela 17 – Densidades obtidas nos provetes das misturas envelhecidos.

Referência	Densidade 1ª amostra (g.cm ⁻³)	Densidade 2ª amostra (g.cm ⁻³)	Densidade média (g.cm ⁻³)	Desvio padrão
10	1,037	1,026	1,031	0,006
11	1,125	1,105	1,115	0,010
12	1,025	1,054	1,040	0,014

A análise de cada mistura, permite concluir que a introdução do EVA não resultou em modificações significativas desta propriedade, sendo que a variação é mínima. A média obtida de cada mistura de L159/NR, N383 e L159 foi de 1,053 g/cm³ ± 0,013, 1,139 g/cm³ ± 0,019 e, 1,066 g/cm³ ± 0,012 respetivamente. A diminuição da densidade com o envelhecimento pode dever-se ao facto do agente expensor não ter sido completamente utilizado, produzindo assim bolhas de ar que diminuem a densidade final.

4.1.6 Abrasão

A Tabela 18 apresenta as medições do ensaio de abrasão para as placas sem envelhecimento. A sua observação permite averiguar que em geral ocorre um aumento gradual da abrasão a que corresponde uma diminuição da resistência à abrasão. A adição de

EVA é uma provável razão para a redução da resistência do material à abrasão, uma vez que a moagem efetuada no presente trabalho resultou numa maior dimensão das partículas de EVA e que por isso são mais facilmente soltas quando o material é sujeito a este tipo de erosão. Para a validação dos provetes, neste ensaio obedeceu-se ao critério de que a diferença entre o maior e o menor valor de abrasão não poderia ultrapassar os 12 % (utilizado pelo CTCP).

Tabela 18 – Resultados relativos ao ensaio de abrasão.

Referência	Perda de massa (mg) média	Densidade média (g.cm ⁻³)	Abrasão (mm ³)
1.1	141	1,062	137
1.2			
1.3			
2.1	182	1,065	176
2.2			
2.3			
3.1	182	1,054	178
3.2			
3.3			
4.1	172	1,154	153
4.2			
4.3			
5.1	190	1,174	167
5.2			
5.3			
6.1	189	1,127	172
6.2			
6.3			
7.1	146	1,078	139
7.2			
7.3			
8.1	180	1,087	170
8.2			
8.3			
9.1	200	1,058	195
9.2			
9.3			

Relativamente às provetes envelhecidas (Tabela 19) verifica-se que obedecem ao comportamento acima observado, isto é, ao aumento da abrasão com a adição de EVA.

Da análise dos resultados obtidos (Figura 63) para o ensaio de abrasão salienta-se fundamentalmente que a introdução de EVA provocou uma ligeira redução da resistência a abrasão, mas nota-se que nunca ultrapassa o limite máximo (250 mm³) estabelecido pelo centro tecnológico do calçado.

Tabela 19 - Resultados relativos ao ensaio de abrasão nas amostras envelhecidas.

Referência	Perda de massa média (mg)	Densidade média (g.cm ⁻³)	Abrasão (mm ³)
10.1	175	1,03	178
10.2			
10.3			
11.1	199	1,12	187
11.2			
11.3			
12.3	213	1,04	215
12.4			
12.5			

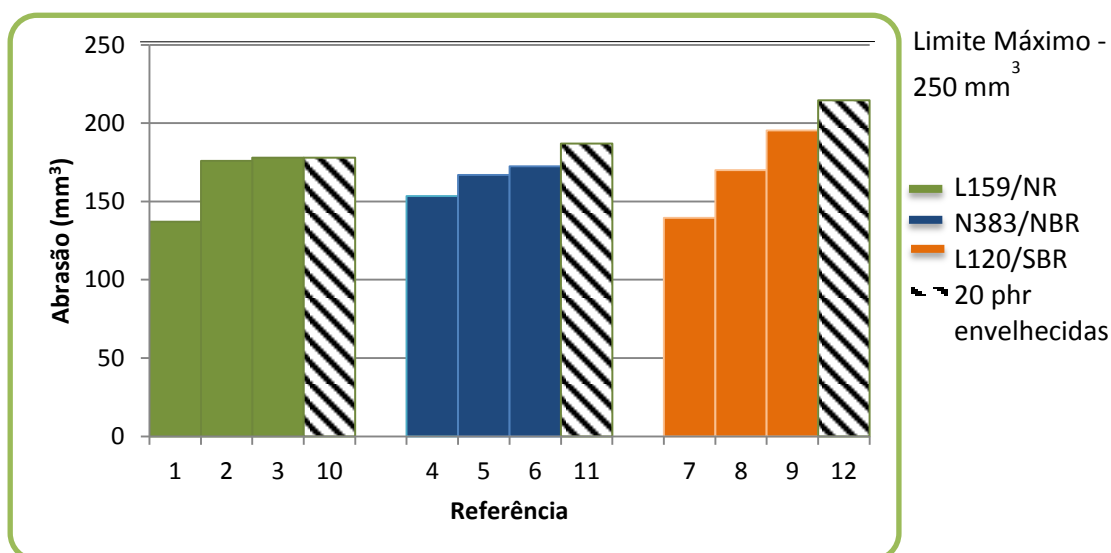


Figura 63 - Valores de abrasão obtidos.

4.1.7 Dureza

Relativamente ao ensaio de dureza, verificou-se um aumento sucessivo deste parâmetro para cada tipo de mistura, como é possível observar pela análise da Tabela 20 e Figura 64. Conclui-se então que o resíduo EVA é mais duro que o material ao qual o estamos a adicionar.

De notar ainda que os provetes das placas envelhecidas mantiveram semelhança de valores de dureza obtidos nas provetes de 20% sem envelhecimento, como se comprova pela observação da Figura 64.

Tabela 20 – Resultados obtidos relativos ao ensaio de dureza.

Referência/Medições (ShA)	1	2	3	4	5	Média	Desvio padrão
1	55	54	53	57	55	54,8	1,3
2	60	59	59	60	59	59,4	0,5
3	61	62	62	61	62	61,6	0,5
4	57	57	58	56	58	57,2	0,7
5	62	63	62	60	62	61,8	1,0
6	63	59	62	62	62	61,6	1,4
7	57	55	55	57	56	56,0	0,9
8	57	59	56	57	56	57,0	1,1
9	60	58	59	57	58	58,4	1,0
10	59	57	58	57	55	56,8	1,3
11	63	61	61	63	64	62,4	1,2
12	61	60	60	61	59	60,2	0,7

Apenas nos provetes sem envelhecimento e com envelhecimento na borracha natural se verificou uma diminuição da dureza provavelmente devida à menor resistência desta à temperatura (61,6 a 57,8 ShA). De referir que os resultados obtidos não prejudicam de nenhuma forma a possibilidade de valorização do EVA, já que se encontram dentro da gama utilizável para a aplicação em solas (45 a 80 ShA).

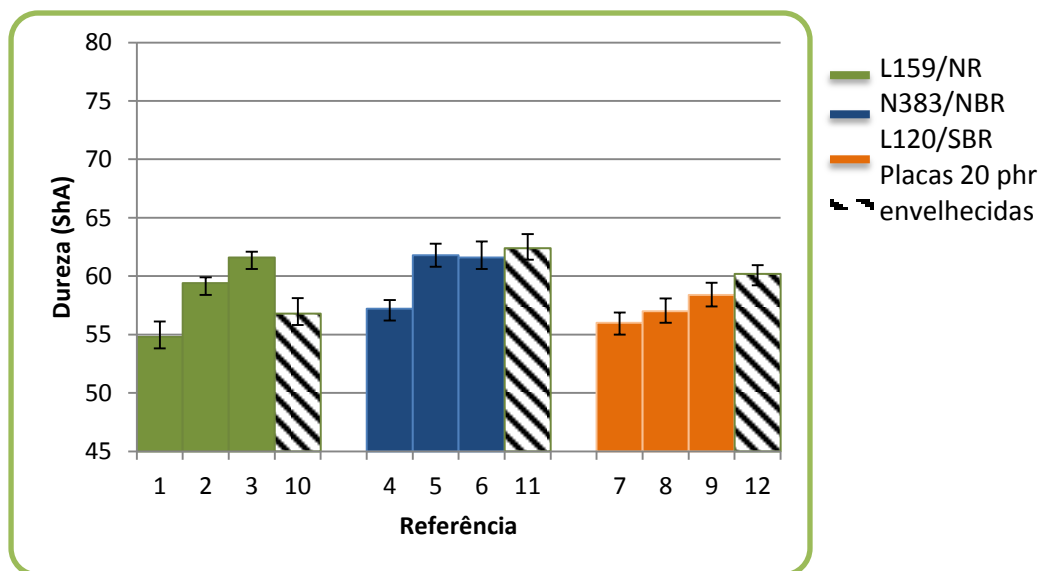


Figura 64 - Resultados obtidos relativos à dureza.

4.2 Ensaios em solas

4.2.1 Ensaio de flexão

No que concerne aos resultados obtidos para o ensaio de flexão nas solas foi possível observar que a adição de EVA resíduo não produziu alterações, resultando em progressões de $0,00 \text{ mm.Kciclo}^{-1}$ para todas as misturas (1, 2, 3, 4, 5 e 6). Assim, todas as amostras apresentaram valores inferiores ao limite máximo definido pelo centro tecnológico do calçado ($0,10 \text{ mm.Kciclo}^{-1}$).

4.2.2 Ensaio de rasgamento

A Tabela 21 expõe os valores de rasgamento obtidos para provetes das solas e para os provetes das placas. Da análise da Tabela 21 e da Figura 65 é possível apurar que os resultados obtidos para as solas seguem as mesmas tendências observadas nos provetes provenientes das placas com a exceção dos valores obtidos na mistura L120. Nesta, verificou-se uma inversão da tendência de redução prevista pelos resultados dos provetes das placas. Esta diferença de comportamento entre as placas e as solas pode advir do facto de nas placas se verificar um menor número de confluência de direções de fluxo de material que nas solas.

Tabela 21 – Resultados obtidos no ensaio de rasgamento nas solas.

Referência	Força média (N.mm^{-1})	Desvio Padrão
1	25,38	1,75
2	15,96	0,27
3	10,53	0,46
4	9,40	1,39
5	8,57	0,36
6	11,64	0,28

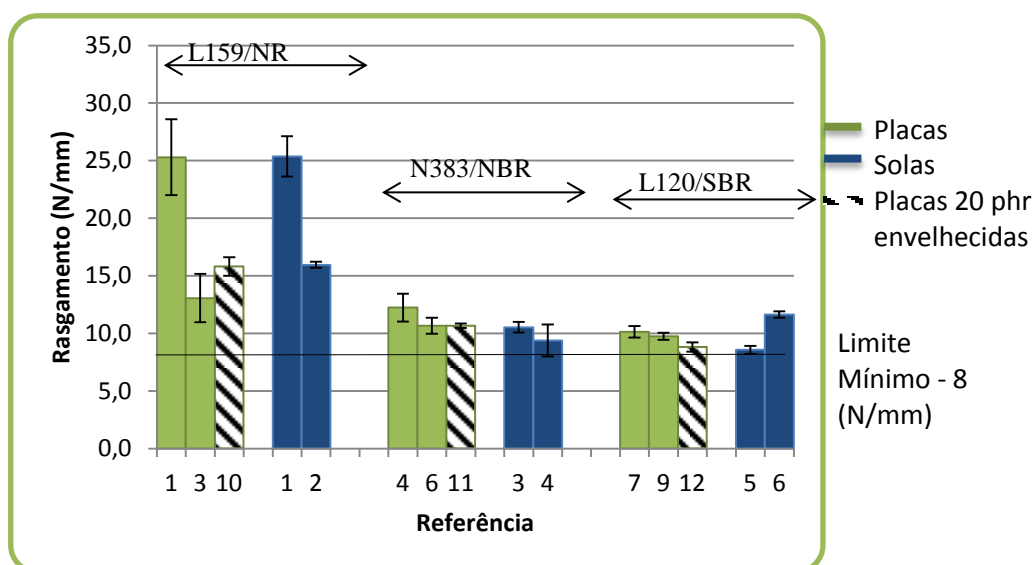


Figura 65 – Resultados relativos ao ensaio de rasgamento das solas e das placas.

A Figura 66 apresenta de forma esquemática a direção dos fluxos de material nas placas e nas solas. Comparando as duas imagens é possível verificar que o fluxo de material no molde para o fabrico das placas é mais certo (na vertical e na horizontal). Pelo contrário, nas solas além destas direções identificam-se confluências de fluxos de diferentes direções originando um “emaranhado” das cadeias poliméricas. Desta forma, a complexidade e imprevisibilidade da orientação das cadeias conduz a uma elevada anisotropia, o que pode ser uma possível explicação para que os provetes retirados das solas apresentem tendência para aumentar (de 8,6 a 11,6 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$) o valor de rasgamento, ao contrário do ocorrido nas placas (redução de 10,1 para 8,8 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$).

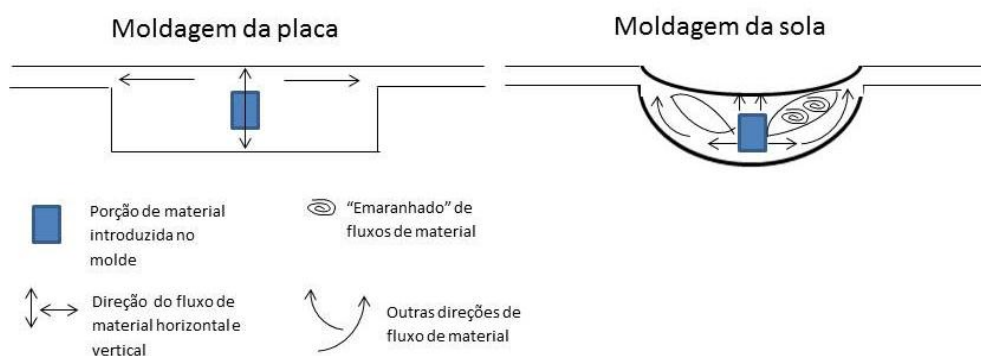


Figura 66 – Molde da placa e da sola.

Por fim, é necessário enfatizar que se registou para todas as misturas valores acima de limite mínimo para o fabrico de solas (8 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$).

4.2.3 Ensaio de tração

A Tabela 22 reúne os resultados relativos ao ensaio de tração efetuado nas solas. É importante apontar, que, tal como efetuado nos ensaios nas placas, foi realizada uma validação das provetes. Assim, desprezaram-se os valores que ultrapassavam 10% de diferença entre o maior e o menor valor para cada parâmetro analisado (carga de rotura, alongamento, módulo a 300%). Os resultados com a média a negrito indicam que se desprezou um dos três provetes.

Tabela 22 – Resultados do ensaio de tração relativos às solas

Referência	Carga de rotura média (MPa)	Desvio padrão	Alongamento na rotura médio (%)	Desvio Padrão	Módulo a 300% (MPa)	Desvio Padrão
1	23,20	0,83	560,24	5,24	5,43	0,15
2	17,01	1,18	528,90	15,79	4,63	0,06
3	9,88	0,41	539,97	20,00	3,10	0,15
4	8,24	0,03	522,16	1,47	3,97	0,16
5	9,97	0,28	571,49	15,40	2,11	0,00
6	7,84	0,23	564,16	16,19	2,79	0,11

A Figura 67 possibilita a comparação dos resultados obtidos de carga de rotura entre os provetes de 20 phr das solas e das placas.

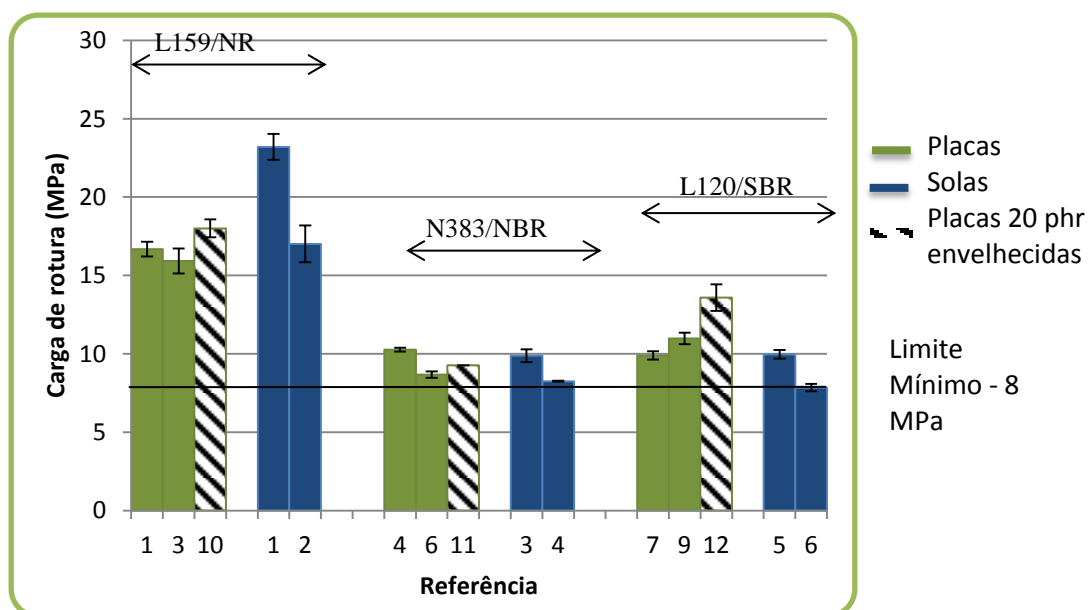


Figura 67 – Comparação dos resultados obtidos de carga de rotura nas placas e nas solas.

A partir do estudo da Figura 67 constata-se que no 1º e 2º conjunto de misturas (L159 e N383) observou-se o mesmo comportamento nas solas e nas placas, isto é, a diminuição do valor de carga de rotura com a adição de EVA. Salienta-se, no entanto, que na mistura L159/NR a provete de controlo da sola apresentou um valor muito superior (23,20 MPa) ao do provete correspondente na placa (16,68 MPa). Este mais alto valor de carga de rotura pode resultar da referida anisotropia mais pronunciada nas solas. Assim, o provete cortado poderia ter as cadeias poliméricas alinhadas no sentido da deformação efetuada conduzindo a este valor superior [54]. Além disso, a característica exclusiva da borracha natural de sofrer cristalização com a deformação conjugada com a referida anisotropia poderá ter auxiliado no fortalecimento das ligações, originando a maior carga de rotura [54]. A análise dos resultados para a mistura com SBR (L120/SBR) permite ainda verificar, uma inversão do comportamento nas solas quando se compara com as tendências observadas nas placas. A inversão verificada pode resultar da mais acentuada anisotropia presente nas solas.

Finalmente, conclui-se que apenas a sola de L120/SBR com 20 phr de EVA obteve um valor inferior ao limite estabelecido pelo centro tecnológico do calçado (8 MPa).

A Figura 68 traduz o comportamento de outro parâmetro medido, o alongamento na rotura.

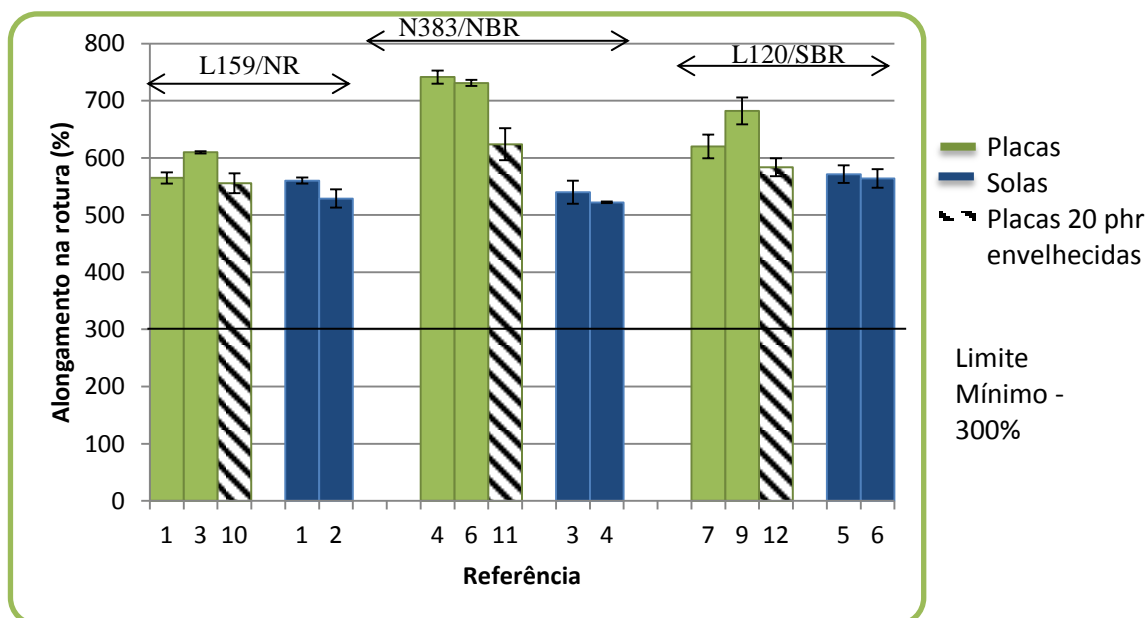


Figura 68 – Alongamento na rotura de cada material.

Uma primeira análise permite imediatamente verificar que todos os valores se encontram acima do limite mínimo (300 MPa). Num estudo mais detalhado observa-se que os

valores de alongamento das misturas de L159/NR das solas e das placas são semelhantes, ao contrário dos valores do mesmo para o segundo conjunto de misturas. Neste, notou-se uma diferença considerável do valor de alongamento entre os provetes das placas e os provetes das solas (de cerca de 700% para 540%). Esta diferença como já foi referido pode dever-se ao facto do material ser anisotrópico [101]. Reforça-se, no entanto, que se verifica geralmente uma tendência de diminuição do alongamento na rotura com a adição de EVA. Por fim, a última mistura mostra mais um exemplo da anisotropia do material com uma inversão do comportamento nos valores de alongamento à medida que se adiciona EVA entre os provetes das solas e os provetes das placas.

A Figura 69 apresenta os resultados do último parâmetro medido no ensaio de tração, o módulo a 300%.

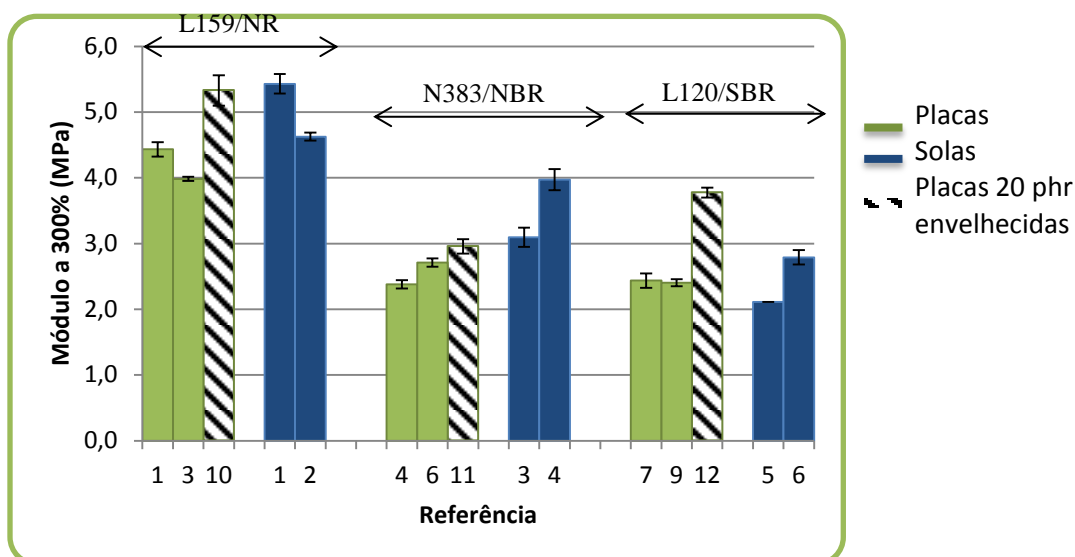


Figura 69 – Comparação dos resultados obtidos no módulo a 300% entre as solas e as placas.

Relativamente a este parâmetro a borracha natural mais uma vez apresentou módulos maiores (maior dificuldade de ser deformado) que as borrachas sintéticas, como mostra a Figura 69. Estes valores podem, como já foi referido, dever-se às zonas de cristalização, assim como à própria introdução do resíduo [54]. Além disso, nota-se que os valores obtidos nos provetes das solas foram, em geral, mais elevados. Estas maiores variações podem resultar da anisotropia característica da produção de artigos moldados [101].

4.2.4 Densidade

A Tabela 23 apresenta os resultados relativos ao ensaio da densidade.

Tabela 23 – Resultados relativos ao ensaio da densidade nas solas.

Referência	Densidade 1ª amostra (g.cm ⁻³)	Densidade 2ª amostra (g/cm ⁻³)	Densidade média (g/cm ⁻³)	Desvio Padrão
1	1,061	1,069	1,065	0,004
2	1,074	1,064	1,069	0,005
3	1,112	1,115	1,113	0,001
4	1,136	1,136	1,136	0,000
5	1,084	1,086	1,085	0,001
6	1,075	1,069	1,072	0,003

A Figura 70 apresenta as densidades obtidas nas solas e permite a comparação os resultados alcançados nas placas. Conclui-se que esta propriedade não é significativamente alterada com a adição de EVA tanto nas solas como nas placas.

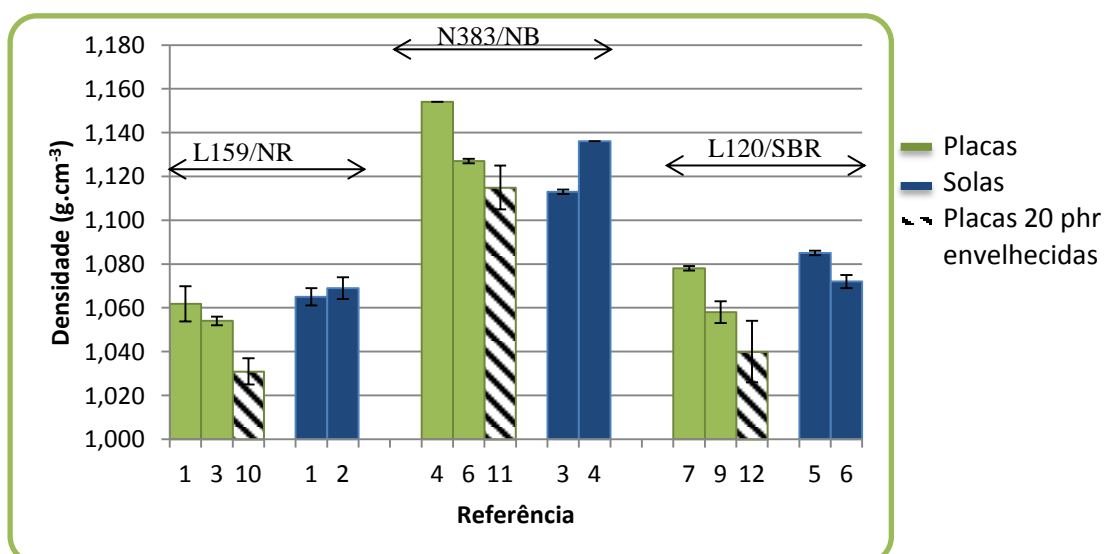


Figura 70 - Comparação dos resultados obtidos de densidade entre as solas e as placas.

4.2.5 Abrasão

A Tabela 24 expõe os resultados obtidos para o ensaio de abrasão relativo às solas. Como se referiu nos ensaios efetuados nos provetes provenientes das placas aplicou-se uma validação de 12% (aconselhado pelo centro tecnológico do calçado). Neste caso, os provetes cujos valores de abrasão ultrapassaram os 12 % eliminaram-se e substituíram-se por outra amostra. O ensaio repetiu-se até que os três provetes de cada mistura fossem validados.

Tabela 24 – Resultados para o ensaio de abrasão nos provetes provenientes das solas.

Referência	Perda de massa média (mg)	Densidade média (g.cm ⁻³)	Abrasão (mm ³)
1.1	136	1,069	130
1.2			
1.3			
2.1	178	1,064	171
2.2			
2.3			
3.1	187	1,113	171
3.2			
3.3			
4.1	192	1,136	172
4.2			
4.3			
5.1	147	1,085	139
5.2			
5.3			
6.1	178	1,072	170
6.2			
6.3			

No sentido de se perceber de forma mais clara o comportamento dos provetes provenientes quer das solas como das placas, apresentam-se os resultados na Figura 71.

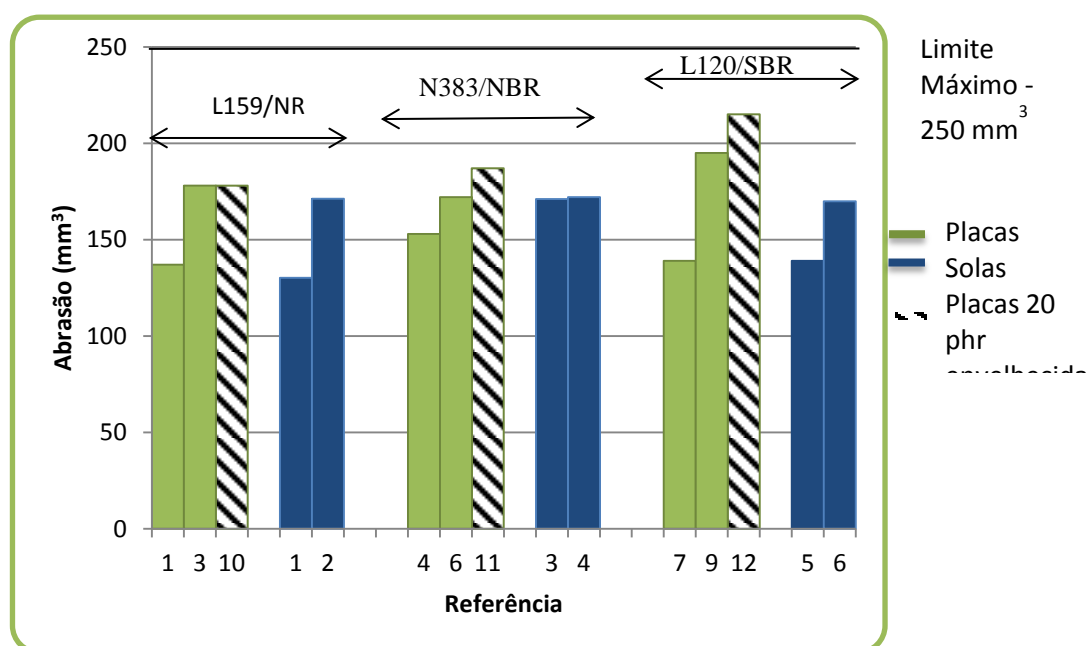


Figura 71 – Comparação de resultados entre as solas e as placas no ensaio de abrasão.

Constata-se que todos os resultados não ultrapassam o limite desejável definido pelo centro tecnológico do calçado (250 mm^3). Em segundo lugar, a tendência geral observada é a do aumento do valor de abrasão com a adição de EVA, resultando numa menor resistência do material à abrasão. Finalmente, o comportamento dos provetes retiradas das solas apresentam em geral um comportamento similar ao observado nos provetes provenientes das placas apresentando valores semelhantes de abrasão.

4.2.6 Dureza

A Tabela 25 apresenta as medições de dureza (ANEXO N) efetuadas nos provetes provenientes das solas.

Tabela 25 - Medições de dureza efetuadas nas solas.

Referência/Medições (ShA)	Dureza média (ShA)	Desvio padrão
1	56,2	0,7
2	59,8	1,6
3	59,0	1,4
4	61,6	1,7
5	54,6	0,8
6	59,0	1,5

Da mesma forma que nos ensaios anteriores, construiu-se a Figura 72 que possibilita a comparação de resultados entre as solas e as placas. A sua análise permite apurar um comportamento semelhante, verificando-se um aumento da dureza com a adição de EVA. Os maiores valores de dureza sugerem que o resíduo de EVA será mais duro que o material ao qual o adicionamos. Além disso, os resultados encontram-se na gama utilizável para este tipo de aplicação, isto é entre 45 a 80 ShA.

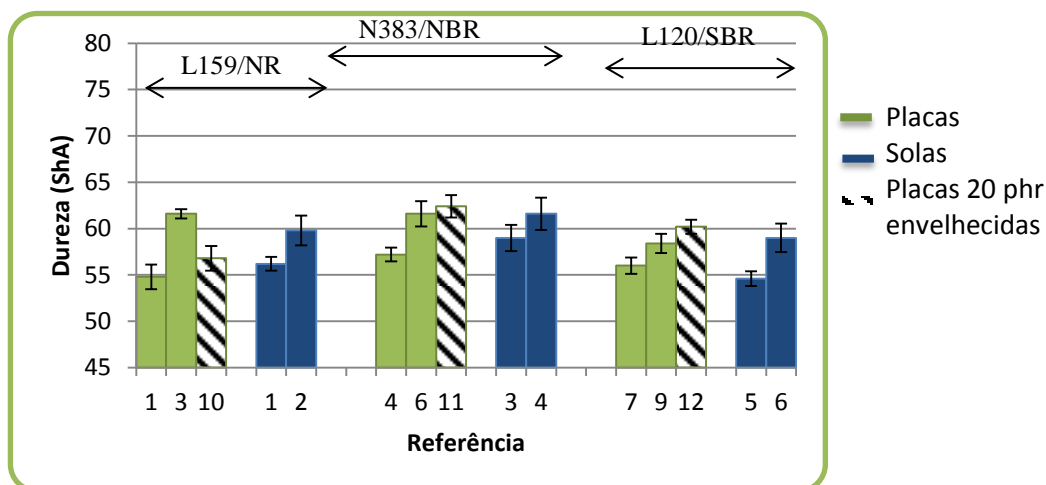


Figura 72 – Comparação dos resultados obtidos entre as solas e as placas para o ensaio de dureza.

4.3 Discussão geral do trabalho e resultados obtidos

A melhor alternativa encontrada na bibliografia para uma adequada valorização do EVA resíduo foi a produção de compósitos (mistura do EVA resíduo com um elastômero), através de meios mecânico, químicos ou térmicos. Neste trabalho, optou-se pelo primeiro método, uma vez que permitiu a utilização dos recursos já existentes na empresa evitando a compra de novos materiais (menores custos) assim como a reintrodução do resíduo como matéria prima para produção de solas.

O EVA resíduo foi moído (misturador de rolos) e misturado em teores de 0, 10 e 20 phr com três formulações elastoméricas diferentes (borracha natural, NBR e SBR) produzindo-se numa primeira fase placas vulcanizadas deste material. Efetuaram-se 7 ensaios de caracterização (reometria, flexão, rasgamento, tração, densidade, abrasão e dureza) nos respetivos corpos de prova de cada placa (um total de 12 placas, com as diferentes teores de incorporação e para o caso de 20 phr, 3 placas de envelhecimento para cada material).

No ensaio de reometria verificou-se que a introdução de EVA não produziu alterações significativas que justificassem um ajustamento da formulação do compósito elastomérico. O ensaio de flexão praticamente não revelou modificações com os teores de EVA introduzidos, na medida em que os resultados obtidos se encontraram muito inferiores ao limite máximo (0,10 mm/Kciclo) estabelecido pelo CTCP. Quanto ao ensaio de tração, observou-se que a adição de EVA não colocou em causa a sua utilização na produção de solas com resultados nunca inferiores ao máximo definido pelo CTCP. Salienta-se ainda que neste ensaio em geral observou-se que o EVA, para as misturas de 10 phr, desempenhou um papel de reforço, melhorando as suas propriedades. No que diz respeito ao ensaio de densidade não se observou um desvio significativo nos resultados. Os resultados obtidos na abrasão e dureza também não colocaram em causa este tipo de valorização.

Posteriormente, uma vez que os resultados obtidos até teores de 20 phr possibilitavam a reutilização do EVA, realizou-se o processamento de placas para um teor de 30 phr. Contudo, esta quantidade de EVA mostrou ser excessiva, na medida em que as placas assim processadas apresentavam bolhas, inviabilizando a sua utilização. É importante salientar que o EVA moído em pó possibilitaria maiores teores de adição (até cerca de 50phr segundo a literatura), no entanto, neste trabalho com vista a fazer uso dos recursos da empresa, a sua moagem realizou-se no misturador de rolos conduzindo, por isso, a maiores dimensões do resíduo.

Após a adição de um teor de 30 phr ter sido colocada de parte, procedeu-se ao estudo mais aprofundado do teor de 20 phr. Desta forma, realizaram-se ensaios de flexão,

rasgamento, tração, densidade, abrasão e dureza em solas processadas industrialmente (visando a aplicação) com 20 phr e o respetivo controlo (0 phr). Mais uma vez, os ensaios de flexão praticamente não apresentaram alterações assim como os ensaios de densidade, abrasão e dureza. Os resultados de rasgamento corresponderam aos ensaios em que se verificaram alterações mais pronunciadas, quer comparando os valores de força de rasgamento entre as provetes das placas com as das solas, quer comparando apenas os valores das solas (0 e 20 phr) em cada conjunto de misturas (L159/NR; N383/NBR e L120/SBR).

Uma provável causa para estas diferenças de comportamento é a anisotropia, característica na produção deste tipo de artigos moldados. De notar que, apesar das variações verificadas, não se observou nenhum valor fora do limite de desejável ($< 8 \text{ N/mm}$) com a exceção do teor de 10 phr para a mistura de L120/SBR e para a placa do mesmo material de teor de 20 phr sujeita a envelhecimento. No que respeita à carga de tração observou-se também alguma anisotropia entre os resultados das solas (diminuição da carga de tração com adição de EVA) e das placas (aumento da carga de tração com adição de EVA) no terceiro conjunto de misturas (L120/SBR). Além disso, ainda para esta mistura nas solas, o resultado obtido para 20 phr mostrou ser inferior aos 8 MPa recomendado pelo CTCP.

5. Conclusão

A necessidade atual de uma progressão em direção a um futuro sustentável obriga a que se procurem alternativas de valorização dos resíduos produzidos. O caso de estudo da presente dissertação centrou-se nos resíduos produzidos na indústria do calçado, mais especificamente, na empresa de componentes para calçado - Procalçado. Ao longo dos tempos os resíduos desta indústria foram maioritariamente o couro, no entanto, na última década tem-se verificado uma crescente utilização de materiais injetados (PVC, EVA, NR, SBR) e, como consequência, a presente dissertação focou o estudo de alternativas de valorização do resíduo de EVA.

O EVA resíduo foi incorporado em diferentes teores (10 e 20 phr) usando três compostos elastoméricos diferentes (borracha natural, NBR e SBR), sendo os resultados comparados com o material sem incorporação de resíduo.

Verificou-se que os materiais estudados, com incorporação de EVA, apresentaram em geral propriedades dentro dos limites aceitáveis pelo CTCP. Os resultados preliminares de caracterização de placas permitiram concluir que o teor de 20 phr era o mais viável para incorporação. Assim, realizaram-se ensaios de produção industrial de solas e sua caracterização adicional tendo em vista os parâmetros de qualidade das mesmas, utilizando uma incorporação de EVA resíduo de 20 phr.

Em geral, a incorporação de resíduo com borracha natural resultou no material com melhores propriedades.

A análise mais detalhada na produção das solas à escala industrial mostrou que introdução de EVA na borracha natural resulta na quebra de algumas das suas propriedades, funcionando como enchimento. Verificou-se nalguns casos uma inversão de comportamento entre os provetes das solas e das placas devendo-se provavelmente à identificação de maior número confluências de fluxos de diferentes direções no processamento das solas originando um assim um “emaranhado” das cadeias poliméricas. Esta maior confluência de fluxos pode estar na origem da elevada anisotropia verificada.

A realização deste trabalho foi importante uma vez que permitiu confirmar a possibilidade de reutilização do resíduo EVA na indústria do calçado tendo sido possível efetuar a sua aplicação industrial através da produção de protótipos de solas.

6. Sugestões para trabalhos futuros

O presente trabalho seguiu uma linha de valorização do resíduo EVA e não encerra de modo algum o seu estudo. É necessário que seja dada continuidade ao trabalho realizado, aprofundando a alternativa estudada assim como analisando outras alternativas.

Desta forma, apresentam-se a seguir algumas sugestões a desenvolver em trabalhos futuros como:

- ✓ Moagem em pó do EVA que permitirá maiores teores de adição;
- ✓ Realização de ensaios de adesão;
- ✓ Caracterização do resíduo (análise térmica, estudo da morfologia, % de AV);
- ✓ A incorporação noutros produtos (PVC, elastómero termoplástico como TPU);
- ✓ Explorar os restantes métodos de tratamento (térmico e químico);
- ✓ Avaliar a possível valorização na construção civil.

7. Bibliografia

1. Williams, P.T., *Waste Treatment and Disposal* 2005: Wiley.
2. Ribeiro, P., et al., *Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2011-2020*. 2011.
3. TERRITÓRIO, M.D.A.E.D.O.D., *Decreto-Lei n.º 73/2011 de 17 de Junho*, 2011.
4. Ambiente, A.P.d. *Plano Estratégico dos Resíduos Industriais (PESGRI)*. 2012; Available from: <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=108&sub3ref=208>.
5. INETI, *PNAPRI PLANO NACIONAL DE PREVENÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS*, 2001.
6. INETI. *Manual para a Prevenção de Resíduos Estudo de caso para o setor dos Curtumes*. 2007; Available from: <http://residuos-industriais.dashofer.pt/library/9bf31c7ff062936a96d3c8bd1f8f2ff315/ext-data/2.4.3.1.5.pdf>.
7. industrial, I.N.d.p., *Propriedade Intelectual, Um instrumento para as PM Guia para a indústria do calçado*.
8. INETI, *GUIA TÉCNICO SECTOR DO CALÇADO*, 2000.
9. Associação Portuguesa dos Industriais de Calçado, C.e.A.d.P.e.s.S. *PEGADA DE CARBONO NO SECTOR PORTUGUÊS DO CALÇADO*. 2011; Available from: http://www.apiccaps.pt/c/document_library/get_file?uuid=0941e2bb-9e34-4644-9017-9cbbcb8f300d&groupId=10136.
10. Associação Portuguesa dos Industriais de Calçado, C.e.A.d.P.e.s.S., *CALÇADO, COMPONENTES E ARTIGOS DE PELE MONOGRAFIA ESTATÍSTICA*, 2011.
11. Associação Portuguesa dos Industriais de Calçado, C.e.A.d.P.e.s.S., ed. *FOOTURE 2015 Programa de acção para a fileira do calçado*.
12. Ferreira, M.J.P., *CONTRIBUTIONS TO IMPROVE CHROMIUM TANNED LEATHER WASTES MANAGEMENT*, 2011, Faculty of Engineering, University of Porto.
13. Gorini, A., A. Correia, and C. Silva, *A INDÚSTRIA CALÇADISTA DE FRANÇA*, 2000.
14. APICCAS. *O Ambiente e a Fileira do Calçado*. 2011; Available from: <http://www.pofc.qren.pt/ResourcesUser/2012/Publicacoes/OAmbienteFileiradoCalado.pdf>.
15. Ferreira, M.J. and M.F. Almeida, *Gestão de resíduos de calçado - Valorização de resíduos*. Revista CVR, 2009, 2009. **13**: p. 34-37.
16. MINISTÉRIOS DA ECONOMIA, D.A., DESENVOLVIMENTO RURAL E PISCAS, DA SAÚDE E DAS CIDADES, ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO E AMBIENTE. *LISTA EUROPEIA DE RESÍDUOS*. 2004; Available from: http://www.aiccopn.pt/upload/Port_209_2004.pdf.
17. PORTUGAL, C. *Procalçado - Produtora de Componentes para Calçado*, SA. 2011; Available from: http://www.cotecportugal.pt/index.php?option=com_content&task=view&id=847&Itemid=404.
18. EVER, F. *A EMPRESA HISTÓRIA*. 2011; Available from: <http://www.forever.pt/index.php?id=8>.
19. COMMISSION, E., *Polymers*, 2006.
20. Carraher, C.E., *Polymer Chemistry* 2008: CRC Pres.
21. Simões, T., M. Queirós, and M. Simões, *Química em Contexto* 2005: Porto Editora.
22. Harper, C., *Handbook of Plastics Technologies* 2006: McGraw-Hill.
23. Forde, M., *Ice Manual of Construction Materials* 2009: Inst of Civil Engineers Pub.
24. Teixeira, D., *Análise Estratégica do Cluster Petrolífero/Petroquímico Português*, 2010, Universidade Técnica de Lisboa.

25. Ebewele, R.O., *POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY*2000: CRC Press LLC.
26. Dantas, M. and M. Ramalho, *Jogo de partículas*2005.
27. Hocking, M., *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*2006: Elsevier Science and Technoloy Books.
28. Fried, J., *Polymer Science and Technology*. 2ª ed2003.
29. Callister, W.D., *Fundamentals of materials science and engineering: an interactive e.text*2000: Wiley.
30. Gomes, M. *Introdução à Vulcanização*. Available from: <http://www.rubberpedia.com/vulcanizacao/vulcanizacao.php>.
31. Ward, I.M. and J. Sweeney, *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*2005: John Wiley & Sons.
32. Allcock, H. and F. Lampe, *Contemporary Polymer Chemistry*. second edition ed1990: Prentice Hall.
33. Cleave, V. *Crystalline Control*. 2010; Available from: <http://www.materialsvIEWS.com/crystalline-control/>.
34. Brito, K., *Relação entre o plastificante e o teste de abrasão em compostos de borracha*, 2009, SENAI - RS / Centro Tecnológico de Polímeros SENAI-CETEPO.
35. Laboratories, I.P.T. *Taber Abrasion* 2012; Available from: <http://www.ptli.com/testlopedia/tests/Taber Abrasion-d1044.asp>.
36. Kutz, M., *Handbook of materials selection*2002: J. Wiley.
37. Industrial, Z.-E.e.T. *"Ross" flexing machine*. Available from: http://www.zipor.com/pegasil/imdata/p8_003.pdf.
38. Olsen, T. *How to Test Plastic Properties Flexural*. 2008; Available from: <http://www.tiniusolsen.com/resource-center/Plastic-Properties-011.html>.
39. Sousa, C.E.d.E.T.P. *ENSAIOS TECNOLÓGICOS*. 2000; Available from: http://www.etepiracicaba.org.br/cursos/apostilas/mecanica/3_ciclo/ensaios_tecnologicos.pdf.
40. Education, N.S.F.s.D.o.U. *Polymer Chemistry Tensile Testing*. 2000; Available from: <http://faculty.uscupstate.edu/llever/Polymer%20Resources/Tensile.htm>.
41. Passos, I. *APOSTILA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS*. 2006; Available from: <http://www.guiametal.com.br/uploads/pdf/apostila-ciencia-tecnologia-dos-materiais.pdf>.
42. Olsen, T.T. *An Introduction to TENSILE Testing of Plastics*. Available from: <http://www.tiniusolsen.com/schooloftesting/TensilePlasticsPrimer.pdf>.
43. DoITPoMS and U.o. Cambrige. *Polymer stress-strain curve*. 2004-2012; Available from: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymers/stress-strain.php>.
44. MatWeb. *Shore (Durometer) Hardness Testing of Plastics*. 2012; Available from: <http://www.matweb.com/reference/shore-hardness.aspx>.
45. Kutz, M., *APPLIED PLASTICS ENGINEERING HANDBOOK*2011: Elsevier.
46. Antunes, V., *Introdução aos polímeros*, 2007, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
47. Astrom, T., *Manufacturing of Polymer Composites*1997.
48. Giles, H.F.J.W., John R. Jr.; Mount, Eldridge, M. III. *Extrusion - The Definitive Processing Guide and Handbook*. 2005; Available from: http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1176.
49. Vlachopoulos, J. and D. Strutt. *The Role of Rheology in Polymer Extrusion*. Available from: <http://141.105.33.55/~lomov/%D0%B1%D0%B8%D0%B1%D0%BB%D0%B8%D0%BE%D1%82%D0%B5%D0%BA%D0%B0/bigdvd/86/Vlachopoulos%20J.,%20Strutt%20D.%20->

- %20The%20Role%20of%20Rheology%20in%20Polymer%20Extrusion%20%2825s%29.P DF.
50. Olsen, T. *Melt Index Testing of Polymers – Measuring Mass Flow Rate (MFR) and other Polymer Properties by Tinius Olsen*. 2011; Available from: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4146# How a Melt>.
 51. Guerra, B.B., C.R.G. Furtado, and F.M.B. Coutinho, *Avaliação reológica de elastômeros e suas composições*. Polímeros, 2004. **14**: p. 289-294.
 52. Ciullo, P.A. and N. Hewitt, *The Rubber Formulary*1999: Noyes Publications.
 53. ffinstruments. *Oscillating Disc Rheometer*. 2003; Available from: <http://www.ffinstruments.com/odrpdf/Oscillating%20Disc%20Rheometer%20Technical%20DataSheet.pdf>.
 54. Hoffman, W., *Rubber Technology Handbook*1989: HANSER PUBLISHERS.
 55. SILVA, M.W.S., L.H. CARVALHO, and M.V.L. FOOK, *Desenvolvimento de materiais de baixo custo utilizando resíduos de EVA para aplicação no design de calçados*, in *5º Congresso Internacional de Pesquisa em Design*2009: BAURU-SP-Brasil.
 56. OLIVEIRA, A., *REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE EVA DA INDÚSTRIA CALÇADISTA EM FORMULAÇÕES DE BORRACHA*, 2007, Centro Universitário Feevale.
 57. Crawford, R., *Plastic Engineering*. Terceira edição ed1998.
 58. Edward, M., *Plastic Part Technology*1991.
 59. Crawford, R.J., *Plastics Engineering*1998: Butterworth-Heinemann.
 60. Association, A.C.M. *COMPOSITES BASICS: MATERIALS (PART 1)*. 2004; Available from: [http://www.mdacomposites.org/mda/psgbridge CB Materials.html](http://www.mdacomposites.org/mda/psgbridge_CB_Materials.html).
 61. Zurale, M. and S. Bhide, *Properties of fillers and reinforcing fibers*. Mechanics of Composite Materials, 1998. **34**(5): p. 463-472.
 62. Bernardi, S., *Avaliação do comportamento de materiais compósitos de matrizes cimentícias reforçadas com fibra de aramida kevlar*, 2003, Federal do Rio Grande do Sul.
 63. Giusti, M., *INCORPORAÇÃO DE POLIETILENO PÓS-CONSUMO EM ESPUMAS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE*, 2006, UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL.
 64. Technology, R. and R.T. Limited, *Blowing Agents and Foaming Processes 2001*2001: Rapra Technology.
 65. Isco, T. *Plastic Foaming Simulation System* 2009; Available from: Plastic Foaming Simulation System
 66. S.J, P., *Recycling technologies for thermoset composite materials—current status*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006. **37**(8): p. 1206-1215.
 67. Sivertsen, K. *POLYMER FOAMS*. 2007; Available from: [http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-063-polymer-physics-spring-2007/assignments/polymer foams.pdf](http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-063-polymer-physics-spring-2007/assignments/polymer%20foams.pdf).
 68. Gurit *Guide to Composites*.
 69. Yang, Y., et al., *Recycling of composite materials*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2012. **51**(0): p. 53-68.
 70. Amanda, J., *Composites can be recycled*. Reinforced Plastics, 2011. **55**(3): p. 45-46.
 71. Ashby, F., *Materials Selection In Mechanical Design*2005: Butterworth-Heinemann.
 72. Caetano, M. *Importância Relativa dos Materiais*. 2011; Available from: http://www.ctb.com.pt/?page_id=442.
 73. Myalski, J. and J. Śleziona, *The assessment of possibilities for utilisation of composites with thermosetting matrix*. Journal of Materials Processing Technology, 2005. **162–163**(0): p. 96-101.

74. Masson, S. *A second life for composite waste: recycling thermosets by solvolysis*. 2011; Available from: <http://www.eucia.org/files/EURECOMP.pdf>
75. Ichimura, K., et al., *Dry grinding of polymer solids with silica nanoparticles to give powdery nanocomposites: mechanochemical effect on thermotropic behaviour and solid-state dissolution of molecular crystals*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(23): p. 4784-4791.
76. Nykamp, G., U. Carstensen, and B.W. Müller, *Jet milling—a new technique for microparticle preparation*. International Journal of Pharmaceutics, 2002. **242**(1–2): p. 79-86.
77. Trembley, J. *A Cool Approach to Size Reduction*. 2010; Available from: <http://www.airproducts.com/~media/Files/PDF/industries/cool-approach-to-size-reduction-331-10-005-US.ashx>.
78. STURTEVANT. *Micronizer Jet Mill*. 2012; Available from: <http://www.sturtevantinc.com/micronizer.php>.
79. Polymers, I. *Size Reduction | Jet Milling*. Available from: <http://northamerica.icopolymers.com/Jetmilling.asp>.
80. Júnior, D., et al., *MOAGEM CRIOGÊNICA PARA O PREPARO DE AMOSTRAS EM TÉCNICAS ANALÍTICAS*. Revista Analytica, 2003(Nº3).
81. Trembley, J. *PolarFit™ Cryogenic Grinding Solutions for Efficient Size Reduction*. 2011; Available from: <http://www.airproducts.com/~media/Downloads/Brochure/polarfit-cryogenic-grinding-systems-331-10-001-us-jun11.ashx>.
82. Palmer, J., *Mechanical Recycling of Automotive Composites for Use as Reinforcement in Thermoset Composites*, 2009, University of Exeter.
83. Plastics, R. *EURECOMP project investigates thermoset composites recycling*. 2012; Available from: <http://www.reinforcedplastics.com/view/4744/eurecomp-project>
84. Farris, R. and J. Morin, *THERMOSET RECYCLING METHODS AND SOLID ARTICLE PRODUCED*, 2003, University of Massachusetts, Boston.
85. Borredon, E., et al., *PROCESS for TREATMENT OF POLYMERS BASED ON CROSS-LINKED E.V.A AND APPLICATIONS*, 1994, Entreprise "Malet", Toulouse Cedex.
86. Fink, J., *Handbook of Engineering and Specially Thermoplastics* 2011: Scrivener Publishing.
87. Zimmermann, H. and R. Walzl, *Ethylene*.
88. Siemens, *Process Analytics in Ethylene Production Plants*, 2007.
89. SOLVENTIS, *Vinyl Acetate Monomer*.
90. Alemany, S. and F. Javier, *Estudio de los procesos de reticulado, espumado y descomposición térmica de formulaciones industriales de copolímeros de EVA y PE: métodos cinéticos*, in *Departamento de Ingeniería Química* 2002, Universidad de Alicante.
91. *Processing Approaches: Emulsion Polymerization Processes*, 2006, Massachusetts Institute of Technology.
92. Packham, D.E., *Handbook of Adhesion* 2005: John Wiley & Sons Ltd.
93. Diógenes Ricardo Lumertz, V., *Compostos de EVA modificados com resinas hidrocarbônicas*, 2006, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
94. Azevedo, J. and M. Chávez, *Efeito de Reticulante na Morfologia e Propriedades Físico-Mecânicas*, 2010, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.
95. Cardello, M.A., *DIRETRIZES NA RETICULAÇÃO E EXPANSÃO DO EVA NO PROCESSO DE INJEÇÃO DIRETA*. Borracha Atual. **edição 50**.
96. Company, E.A.L.C. *THE CHEMISTRY OF POLYETHYLENE INSULATION*.

97. Tamboli, S.M., S.T. Mhaske, and D.D. Kale, *Crosslinked polyethylene*. Indian Journal of Chemical Technology, 2004. **11**.
98. Additives, F. *Crosslinking EVA*. Available from: <http://www.arkema-inc.com/functional-additives/organic-peroxides/crosslinking-eva>.
99. Paoli, M., *Degradação e Estabilização de polímeros*, 2008.
100. ; Available from: <http://cdn.mundodastribos.com/wp-admin/uploads/2010/06/curso-gratuito-de-moldagem-por-nje%C3%A7ao-no-senai-fieb.gif>.
101. Gurney, W.A. and V.E. Gough, *Moulding Anisotropy*. Rubber Chemistry and Technology, 1947. **20**(3): p. 863-878.
102. GARCIA, M.L.C., *PROPIEDADES MECANICAS, COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO Y ANISOTROPÍA DE COPOLÍMEROS DE ALCOHOL VINÍLICO Y ETILENO*, in *DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA* 1995, UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.
103. Lavebratt, H. and B. Stenberg, *Anisotropy in Injection-Molded Ethylene-Propylene-Diene Rubbers .1*. Polymer Engineering and Science, 1994. **34**(11): p. 905-912.
104. Gomes, M. *Borracha Natural (NR)*. Available from: <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-natural.php>.
105. GARDENS, K.R.B. *RUBBER*. Available from: <http://www.google.com/imgres?q=hevea+brasiliensis&um=1&hl=en&client=firefox-a&sa=N&rls=org.mozilla:pt-PT:official&biw=1280&bih=627&tbnid=fjnSkGzCWiebTM:&imgrefurl=http://www.kew.org/plants/rubber.html&docid=aCxbUY39w5V8FM&imgurl=http://www.kew.org/plants/images/rubber.jpg&w=274&h=274&ei=FBbXT8eHJYyU0QWLxq2ZBA&zoo m=1&iact=hc&vpx=284&vpy=299&dur=11148&hovh=219&hovw=219&tx=95&ty=140 &sig=104469600123787552767&page=1&tbnh=121&tbnw=121&start=0&ndsp=24&ved=1t:429,r:9,s:0,i:142>.
106. Aravanis, A., *EFEITO DO SISTEMA DE RETICULAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE COMPOSTOS DE BORRACHA NATURAL PARA PEÇAS DE ENGENHARIA NO SECTOR AUTOMOTIVO*, 2006, Federal do Rio Grande do Sul.
107. Gomes, M. *Borracha de Butadieno Estireno (SBR)*. Available from: <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-butadieno-estireno.php>.
108. Gomes, M., *Borracha Nitrilica (NBR)*.
109. Guimarães, T., *Nanocompósitos de Elastómero SBR e Argilas Organofílicas*, in *Engenharia Metalúrgica e de Materiais* 2008, São Paulo.
110. Mothé, C.G. and M.I.B. Tavares, *Study of recycling and biodegradability of ethylene-co-vinyl acetate reject by thermal analysis*. Polymer Degradation and Stability, 1997. **57**(2): p. 183-186.
111. Zattera, A.J., et al., *Reaprovechamiento Del Acetato De Vinilo (EVA) De Residuos Industriales*. Information Tecnologica, 1997. **8**.
112. Moreira, V.X. and B.G. Soares, *Utilização de resíduo de EVA em composições elastoméricas*, in *CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS 2000*: São Pedro - SP. Anais.
113. Viviane, X.M. and G.S. Bluma, *Avaliação da incorporação de resíduo de Poli(Etilenoco-acetato de vinila) em borracha nitrilica*, 2003, Associação Brasileira de Polímeros.
114. Oliveira, M.G., et al., *Caracterização das propriedades reológicas e dinâmicas de composições de borracha natural com resíduo de EVA*. Polímeros, 2004. **14**: p. 301-306.
115. Zattera, A.J., et al., *Caracterização de resíduos de copolímeros de etileno-acetato de vinila - EVA*. Polímeros, 2005. **15**: p. 73-78.
116. Stael, G.C., et al., *Analysis of the mechanical properties and characterization by solid state ¹³C NMR of recycled EVA copolymer/silica composites*. Materials Research, 2005. **8**: p. 269-273.

117. EYLISSE, S., *AVALIAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DE COMPÓSITOS DE MATRIZ DE POLIÉSTER COM ADIÇÃO DE CARGAS MINERAIS E RESÍDUOS INDUSTRIAIS*, 2007, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE. p. 103.
118. Reichert, I.K. *D O S S I Ê T É C N I C O Normas de ensaios de controle da qualidade em calçados e especificações*. 2006.
119. Montagnoli, R., et al., *ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE RESÍDUOS DE EVA PROVENIENTES DA INDÚSTRIA CALÇADISTA VISANDO A RECICLAGEM QUÍMICA*, in *I Simpósio dos Pós Graduandos em Engenharia Civil e Ambiental da UNESP* 2010.
120. Raquel, M. *Depolymerization of EVA from shoe industry*. 2010; Available from: <http://www.bv.fapesp.br/pt/bolsas/56760/despolimerizacao-eva-proveniente-residuos-industria/>.
121. Thales, L. *Depolymerization of EVA from shoe industry wastes*. 2012; Available from: <http://www.bv.fapesp.br/pt/bolsas/115985/despolimerizacao-eva-proveniente-residuos-industria/>.
122. Sabrina, P. *Blends of PVC with EVA from shoe industry*. 2012; Available from: <http://www.bv.fapesp.br/pt/bolsas/112252/blendas-pvc-eva-proveniente-residuos/>.
123. Rezende, R., et al., *PROPRIEDADES MECÂNICAS E MORFOLOGIA DE MISTURAS DE EVA E LDPE COM INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE EVA E DE SBR*, in *9º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS*.
124. MINISTÉRIO DO AMBIENTE, D.O.D.T.E.D.D.R., *Decreto-Lei n.º 46/2008 de 12 de Março*, 2008.
125. Graça, M., *Manual Prático para a Gestão de Resíduos* 2009: VERLAG DASHOFER.
126. Melo, A. and M. Filho, *Avaliação de desempenho estrutural de protótipo com paredes construídas com blocos EVA*. Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, 2009. **9**(4).
127. SOUZA, L., *UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE EVA COMO AGREGADO GRAÚDO EM CONCRETOS*, in *DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ESTRUTURAL E CONSTRUÇÃO CIVIL* 2011, UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.
128. Pimentel, U., *UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE CALÇADOS EM BLOCOS DE VEDAÇÃO COM NOVAS GEOMETRIAS-BLOCO EVANG*, 2005, UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA.
129. Silva, E.P., et al., *Avaliação de painéis de tijolos prensados de solo-cimento incorporados com resíduos de calçados (EVA)*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 2008. **3**(2).
130. Santiago, E.Q.R., et al., *Comportamento mecânico sob temperatura moderada de concreto leve reciclado produzido com resíduo de EVA e RCD*. REVISTA IBRACON DE ESTRUTURAS E MATERIAIS, 2009. **2**(3).
131. Ledur, J.G., et al., *DESENVOLVIMENTO DE COLETORES URBANOS APARTIR DA MISTURA PE/EVA*, in *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais* 2006: Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
132. Paz, D., et al., *Projeto de Pisos de Quadras Esportivas Com Tacos de Madeira e Baixo Coeficiente de Impacto*, in *XXI Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia* 2006.
133. Filho, O., et al., *Avaliação térmica do compósito cimento-resíduo de EVA (Etileno Acetato de Vinila) na construção de colméias Langstroth*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 2010. **5**(3).
134. Casa, A. *Projeto EVAMARIA*. 2009; Available from: http://www.acasa.org.br/socio_ambiental_acao.php?id=8.

135. FIMMTECH. *Polymers*. 2007; Available from: <http://www.injectionmoldingonline.com/Molding101/Polymers.aspx>.
136. Vlachopoulos, J. and N. Polychronopoulos, *Basic Concepts in Polymer Melt Rheology and Their Importance in Processing*, in *Applied Polymer Rheology* 2011, John Wiley & Sons, Inc. p. 1-27.
137. Barra, G. *PARTE 1: FUNDAMENTOS DE REOLOGIA DE MATERIAIS POLIMÉRICOS*. Available from: <http://emc5744.barra.prof.ufsc.br/Reologia%20parte%201.pdf>.
138. tecnosil. *Reômetro*. 2011; Available from: <http://www.tecnosil.com.br/aboutus.htm>.

ANEXOS

ANEXO A – Enquadramento

Tabela 26 – Quantidades de resíduos para o ano de 1998 de acordo com a fonte geradora e o respetivo código LER.

*CER	Subsetor	Quantidade de resíduos (t/ano)		
		Fabrico de artigos de marroquinaria	Fabrico de calçado	Fabrico de componentes para calçado
04 00 00	Resíduos da indústria do couro e produtos do couro e da indústria têxtil	752,3	176 610,2	7490,5
13 00 00	Óleos usados	211,2	440,0
14 00 00	Resíduos de substâncias orgânicas utilizados como solventes	1,7
15 00 00	Resíduos de embalagens, absorventes, panos de limpeza.	152,8	1680,4	1250,6
16 00 00	Resíduos não especificados no CER	12,2	1250,6
19 00 00	Resíduos de instalações de tratamento de resíduos	3,6
20 00 00	Resíduos equiparados	4,9	560,4	44,7

- Neste estudo usou-se o antigo catálogo europeu de resíduos

ANEXO B - Polímeros

a) Conceitos

Os monómeros pertencem maioritariamente a um vasto conjunto de produtos orgânicos (hidrocarbonetos) normalmente produzidos na indústria petroquímica a partir do crude e do gás natural. Na Figura 73 apresenta simplificada a origem dos polímeros distinguindo três etapas na indústria petroquímica, nomeadamente, 1ª, 2ª e 3ª geração.

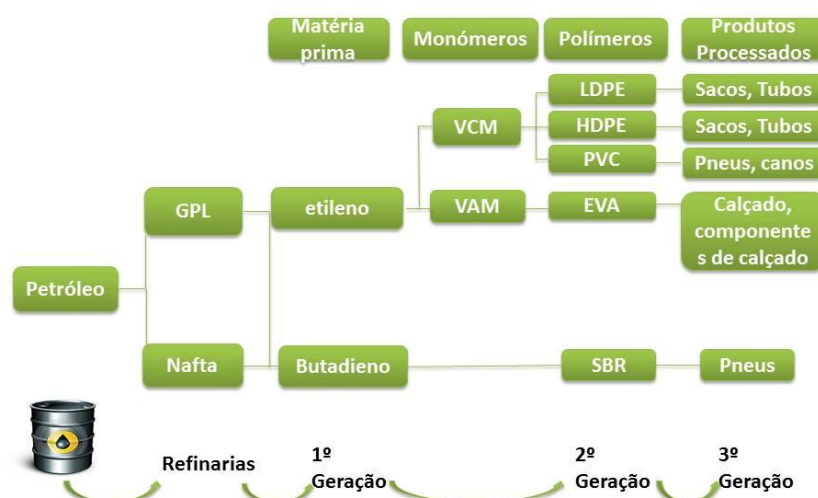


Figura 73 - Fluxograma simplificado da origem dos polímeros. Adaptado de Teixeira, [24].

b) Propriedades dos polímeros

Os polímeros podem apresentar um estado cristalino, isto é, o arranjo ordenado das cadeias moleculares podendo este arranjo ocorrer em algumas regiões (semi-cristalino) e por outro lado, caso não exista na totalidade da sua estrutura regiões cristalinas denominam-se por amorfos. A Figura 74 apresenta de modo simplificado exemplos destes dois estados.



Amorfo:

- Desordenado;
- Cadeias individuais não se juntam para formar regiões ordenadas;
- Usualmente transparente;
- Pouca resistência a agentes químicos;
- Pouca resistência a desgaste.

Semi-cristalino:

- Algumas secções das cadeias formam regiões ordenadas;
- Algumas secções mantêm-se amorfas;
- Geralmente opaco;
- Boa resistência a agentes químicos;
- Boa resistência a desgaste.

Figura 74 - Arranjo amórfico e semi-cristalino. Adaptado de [59] [135].

c) Reologia

No estudo da reologia como é possível identificar na Figura 75 é frequente a utilização de termos como:

- ✓ Tensão de cisalhamento (τ): força por unidade de área necessária para o escoamento do fluido expressa em N/m^2 [136].
- ✓ Taxa de cisalhamento (γ): Corresponde à taxa de velocidade com que uma camada do fluido desliza sobre outra. É geralmente expressa em s^{-1} e pode ser determinada pelo quociente entre a variação da velocidade das camadas (∂v) e a distância entre as mesmas (∂y) por $\gamma = \frac{\partial v}{\partial y}$ [136].

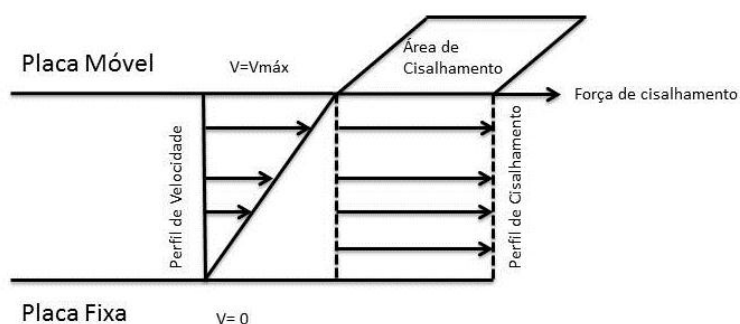


Figura 75 - Fluxo de um fluido entre duas placas por aplicação de uma força sobre uma das placas. Adaptado de [137].

d) Reologia

A Figura 76 distingue os diferentes comportamentos (aumenta, mantém-se ou diminui) que a curva reométrica pode apresentar.

✓

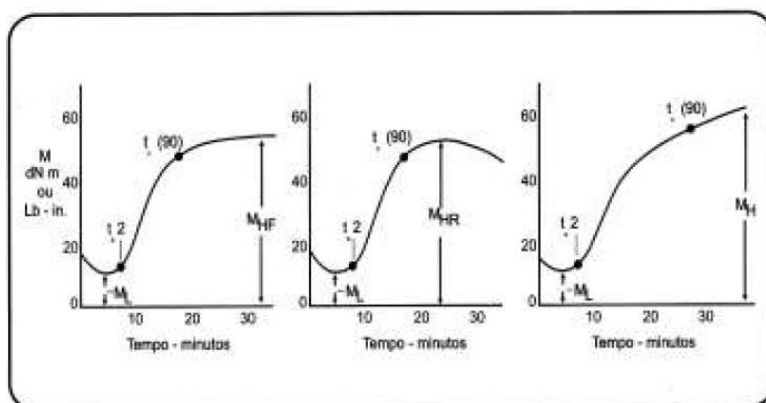


Figura 76 – Diferentes comportamentos da curva dependendo do material em estudo [138].

e) Novos materiais: compósitos

O compósito para que seja corretamente construído deverá combinar as propriedades tanto do reforçante como da matriz obtendo um conjunto de qualidades que de outra maneira não seriam alcançadas [21] [68]. A título de exemplo a Figura 77 mostra a combinação das propriedades de tração das fibras e da resina para formar um determinado compósito.

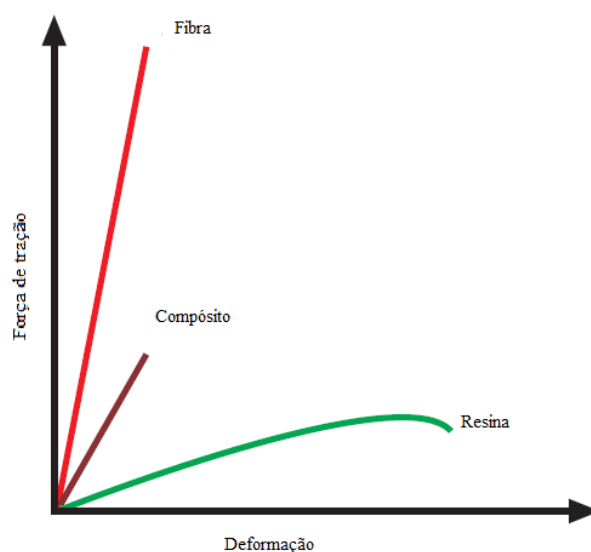


Figura 77 – Combinação das propriedades do reforço e da matriz [68].

f) Métodos de Produção

Relativamente ao método de produção por emulsão como mostra a Figura 78 inicialmente o monómero encontra-se presente na forma de bolhas que migram para o interior destas micelas [91]. Desta forma, o progresso da polimerização centra-se fundamentalmente nas micelas.

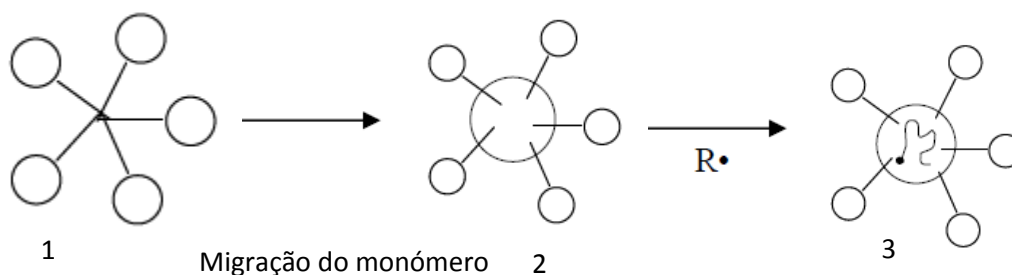


Figura 78 – 1: Formação de micelas; 2: migração do monômero para o interior da micela; 3: Início da reação de polimerização com radical. Adaptado de Hammond [91].

g) EVA na indústria do calçado

A Figura 79 apresenta um diagrama simplificado do processo geral de produção de espuma de EVA usada como solas, calçado moldado entre outros.

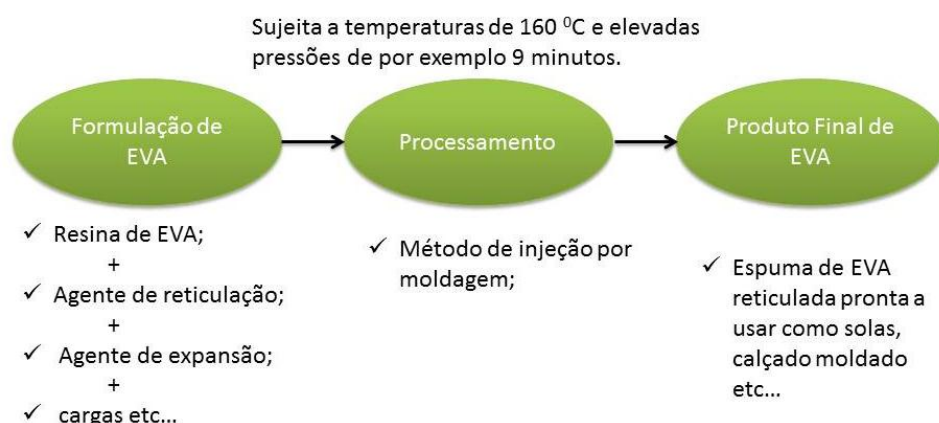


Figura 79 – Diagrama representativo do processo geral.

Lista de Referências

19. Teixeira, D., *Análise Estratégica do Cluster Petrolífero/Petroquímico Português*, 2010, Universidade Técnica de Lisboa.
21. Simões, T., M. Queirós, and M. Simões, *Química em Contexto* 2005: Porto Editora.
28. FIMMTECH. *Polymers*. 2007; Available from: <http://www.injectionmoldingonline.com/Molding101/Polymers.aspx>.
29. Crawford, R.J., *Plastics Engineering* 1998: Butterworth-Heinemann.
45. Vlachopoulos, J. and N. Polychronopoulos, *Basic Concepts in Polymer Melt Rheology and Their Importance in Processing*, in *Applied Polymer Rheology* 2011, John Wiley & Sons, Inc. p. 1-27.
46. Barra, G. *PARTE 1: FUNDAMENTOS DE REOLOGIA DE MATERIAIS POLIMÉRICOS*. Available from: <http://emc5744.barra.prof.ufsc.br/Reologia%20parte%201.pdf>.
53. tecnosil. *Reômetro*. 2011; Available from: <http://www.tecnosil.com.br/aboutus.htm>.
67. Gurit *Guide to Composites*.
91. *Processing Approaches: Emulsion Polymerization Processes*, 2006, Massachusetts Institute of Technology.

ANEXO C – Cálculos relativos às misturas efetuadas

As misturas serão efetuadas com 600 g da formulação original com aditivos obtendo-se:

$$\begin{aligned} 600 \text{ g} &\rightarrow 100\% \\ x \text{ de NR} &\rightarrow 66\% \\ x \text{ de NR} &= 0,66 \times 600 \text{ g} = 396 \text{ g de NR} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 600 \text{ g} &\rightarrow 100\% \\ x \text{ de NBR} &\rightarrow 55\% \\ x \text{ de NBR} &= 0,55 \times 600 \text{ g} = 330 \text{ g de NBR} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 600 \text{ g} &\rightarrow 100\% \\ x \text{ de SBR} &\rightarrow 66\% \\ x \text{ de SBR} &= 0,66 \times 600 \text{ g} = 396 \text{ g de SBR} \end{aligned}$$

Procedendo agora ao cálculo do teor de EVA a 10 phr :

$$\begin{aligned} 396 \text{ g de NR} &\rightarrow 100 \text{ phr} \\ x \text{ de EVA a adicionar} &\rightarrow 10 \text{ phr} \\ x \text{ de EVA a adicionar} &= 0,10 \times 396 \text{ g} = 39,6 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 330 \text{ g de NBR} &\rightarrow 100 \text{ phr} \\ x \text{ de EVA a adicionar} &\rightarrow 10 \text{ phr} \\ x \text{ de EVA a adicionar} &= 0,10 \times 330 \text{ g} = 33,0 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 396 \text{ g de SBR} &\rightarrow 100 \text{ phr} \\ x \text{ de EVA a adicionar} &\rightarrow 10 \text{ phr} \\ x \text{ de EVA a adicionar} &= 0,10 \times 396 \text{ g} = 39,6 \text{ g} \end{aligned}$$

O teor de 20 phr de EVA a adicionar foi calculado da mesma forma apresentando-se na Tabela 27 as quantidades obtidas.

Tabela 27 – Quantidade de EVA a adicionar para os teores de 10 e 20 phr para cada elastómero.

EVA a adicionar (g)\ elastómeros	NR	NBR	SBR
10 phr	39,6	33,0	39,6
20 phr	79,2	66,0	79,2

ANEXO D – Ensaios de Reometria

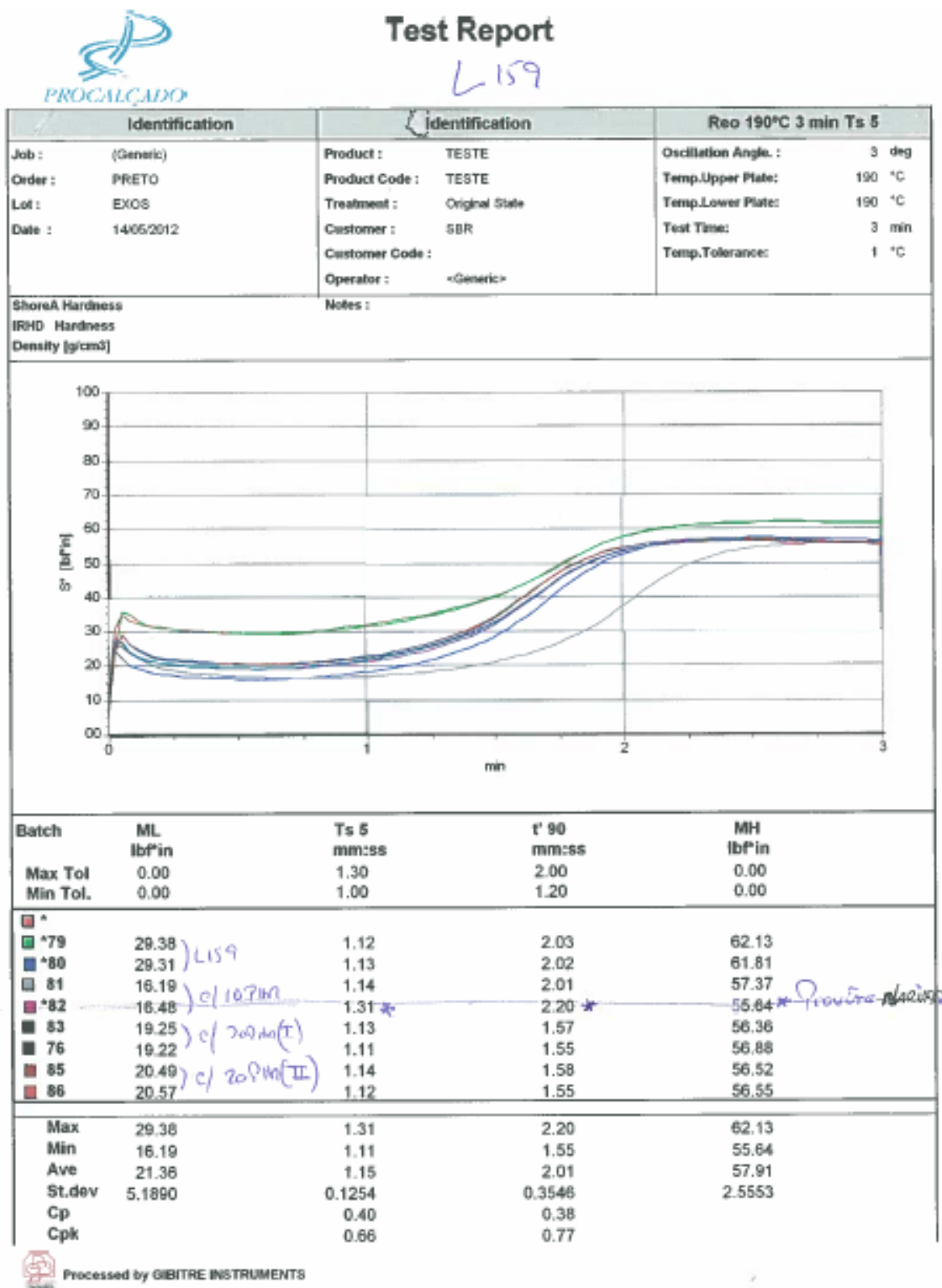


Figura 80 - Ficha de resultados relativa às misturas de L159/NR.

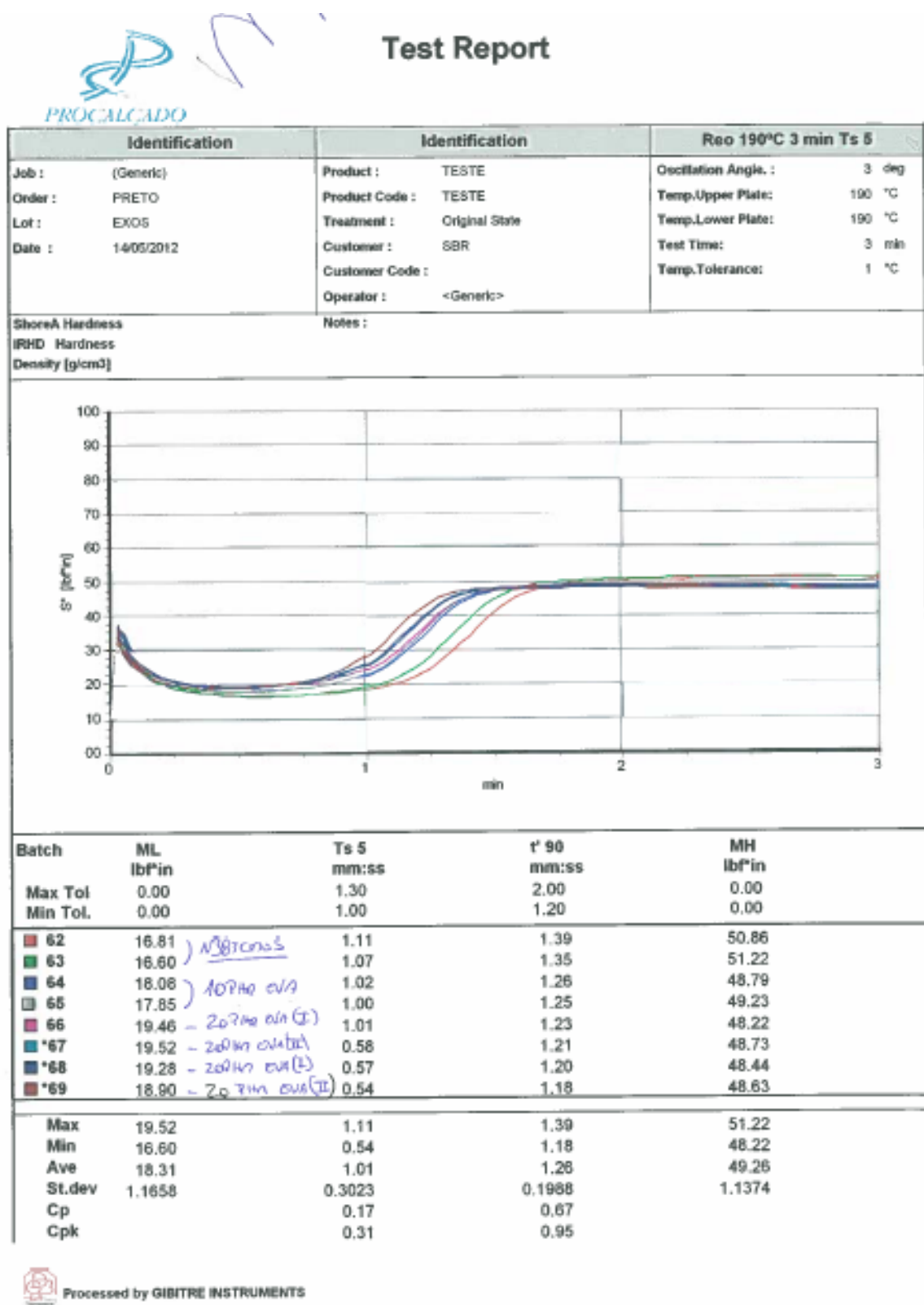


Figura 81 - Ficha de resultados relativa às misturas de N383/NBR.

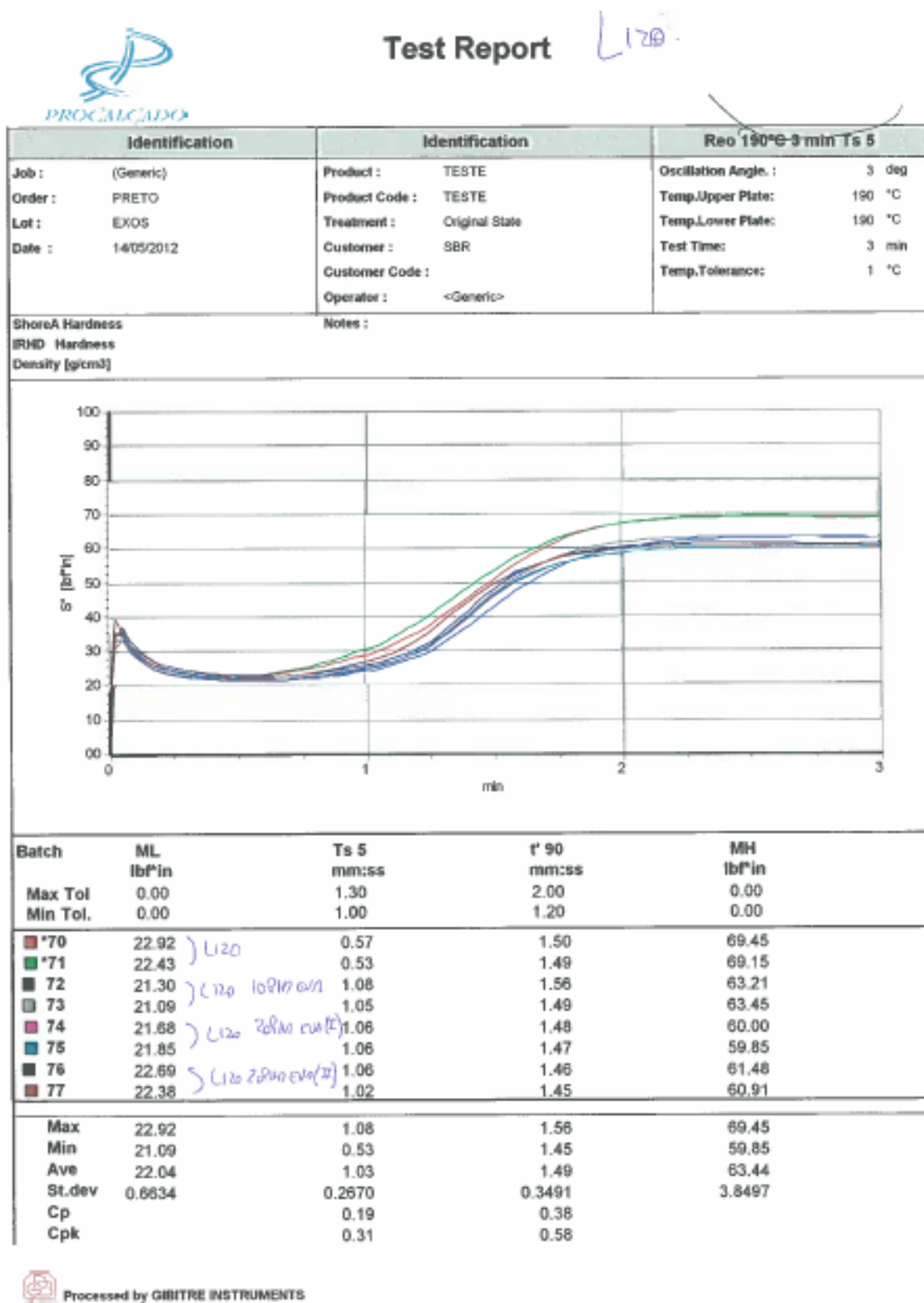


Figura 82 - Ficha de resultados relativa às misturas de L120/SBR.

ANEXO E – Ensaio de rasgamento nas placas

Relatório do Teste 12209

produto BORRACHA
amostra REF1
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-04-27 11:49:01
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.29	18.51
amostra 2	2.31	24.36
amostra 3	2.44	19.70
amostra 4	2.49	15.67
média	2.38	19.56
desvio padrão	0.08	3.13

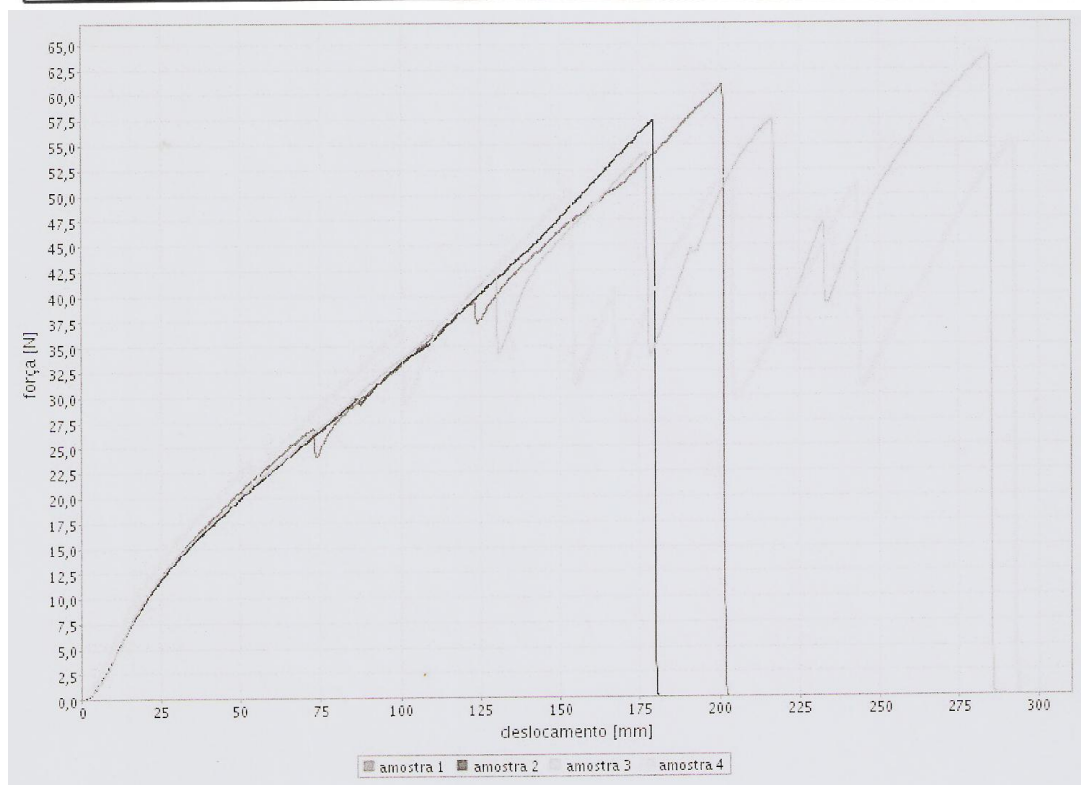


Figura 83 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 1 - L159/NR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2: provetes longitudinais e amostras 3, 4: provetes transversais).

Relatório do Teste 12235

produto BORRACHA
amostra REF1
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-05-02 13:46:03
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.33	26.23
amostra 2	2.52	14.11
média	2.42	20.17
desvio padrão	0.10	6.06

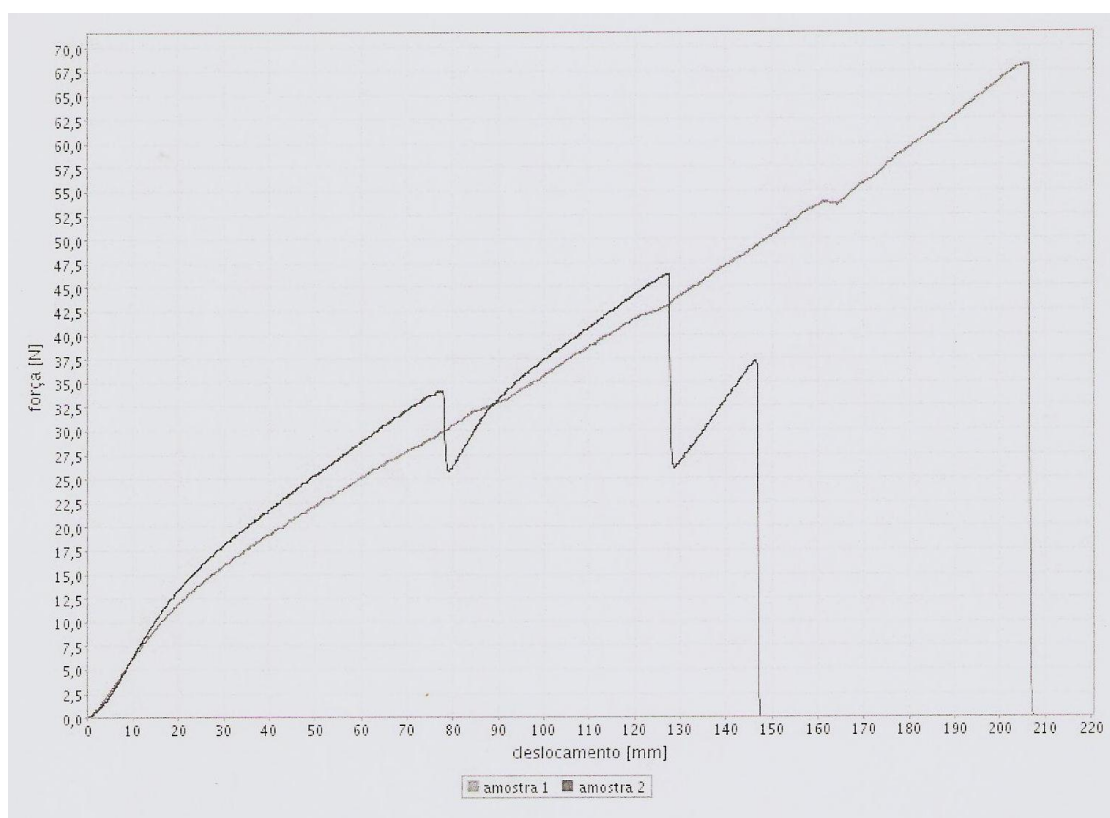


Figura 84 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 1 - L159/NR com 0 phr de EVA (amostra 1 : provete longitudinal e amostra 2: provete transversal).

Relatório do Teste 12208

produto BORRACHA
amostra REF2
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-04-27 11:31:19
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.39	15.03
amostra 2	2.37	12.98
amostra 3	2.43	14.68
amostra 4	2.50	15.42
média	2.42	14.53
desvio padrão	0.05	0.93

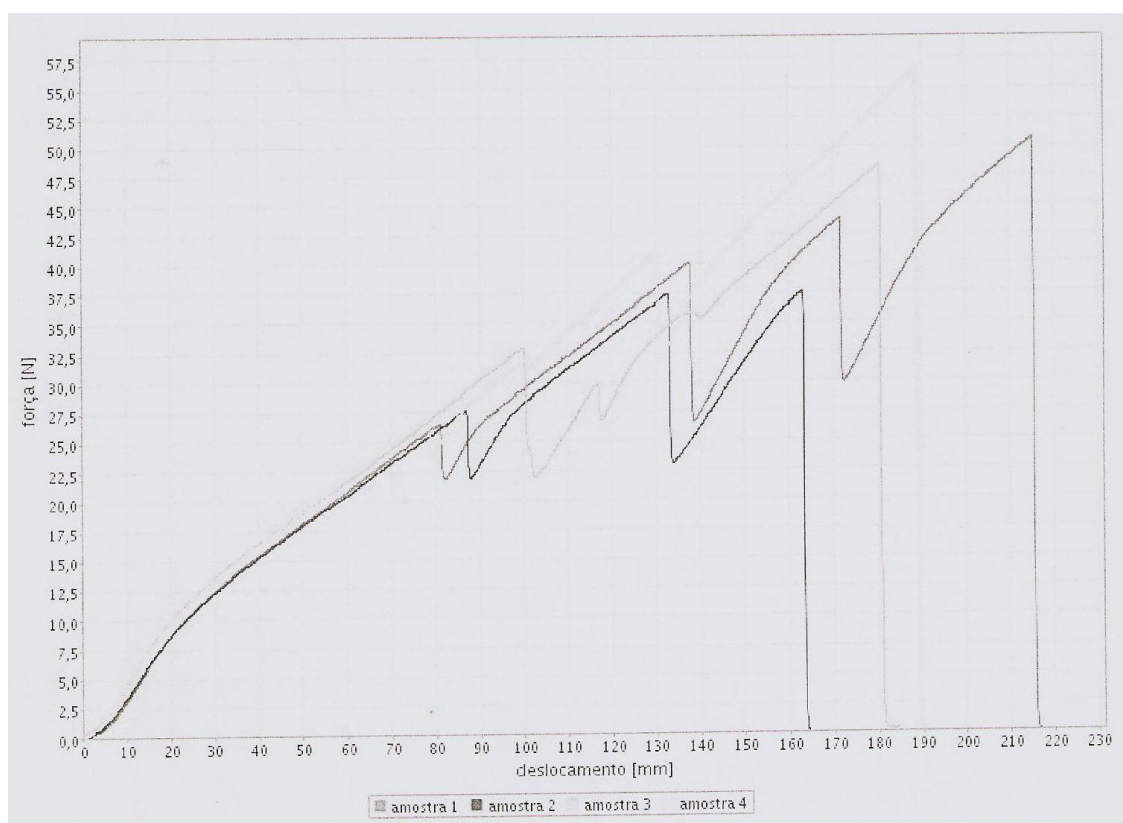


Figura 85 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 2 - L159/NR com 10 phr de EVA (amostra 1 e 2: provete longitudinal e amostra 3 e 4: provete transversal)

Relatório do Teste 12231

produto BORRACHA
amostra REF2
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-05-02 13:03:32
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.60	13.17
amostra 2	2.68	12.51
média	2.64	12.84
desvio padrão	0.04	0.33

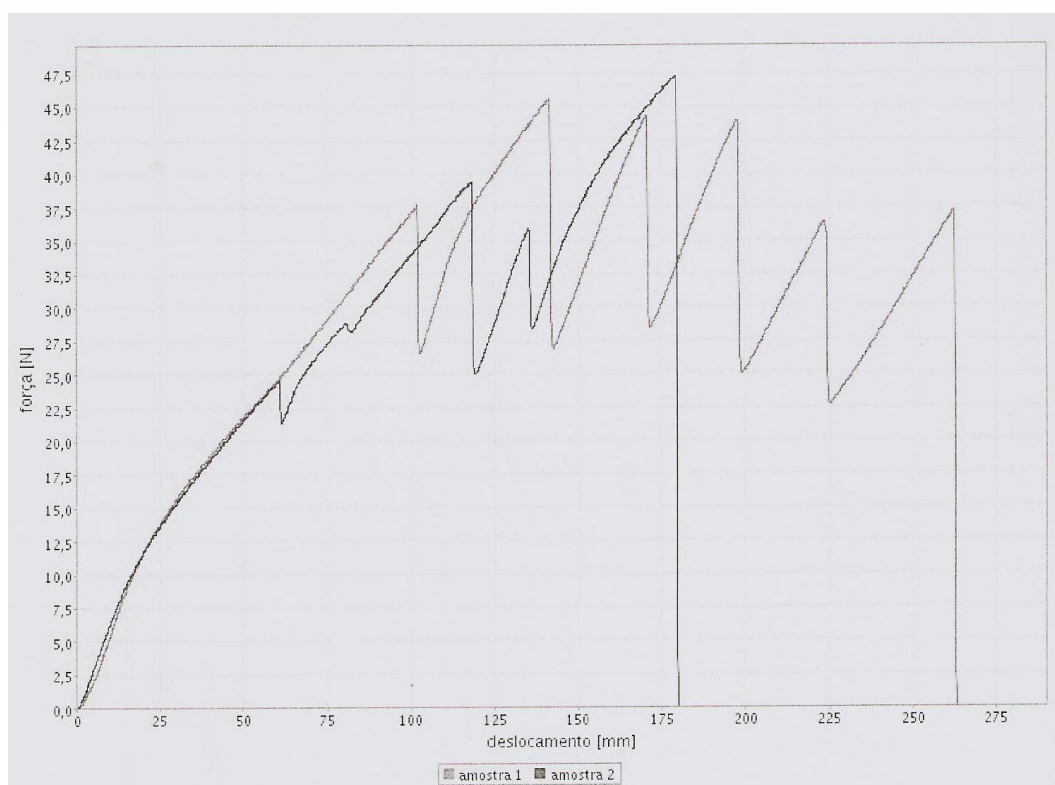


Figura 86 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 2 - L159/NR com 10 phr de EVA (amostra 1 : provete longitudinal e amostra 2: provete transversal)

Relatório do Teste 12229

produto BORRACHA
amostra REF3
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-05-02 11:43:16
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.71	17.58
amostra 2	2.50	13.12
amostra 3	2.53	13.01
amostra 4	2.57	11.13
amostra 5	2.60	10.45
amostra 6	2.53	11.31
média	2.57	12.77
desvio padrão	0.07	2.36

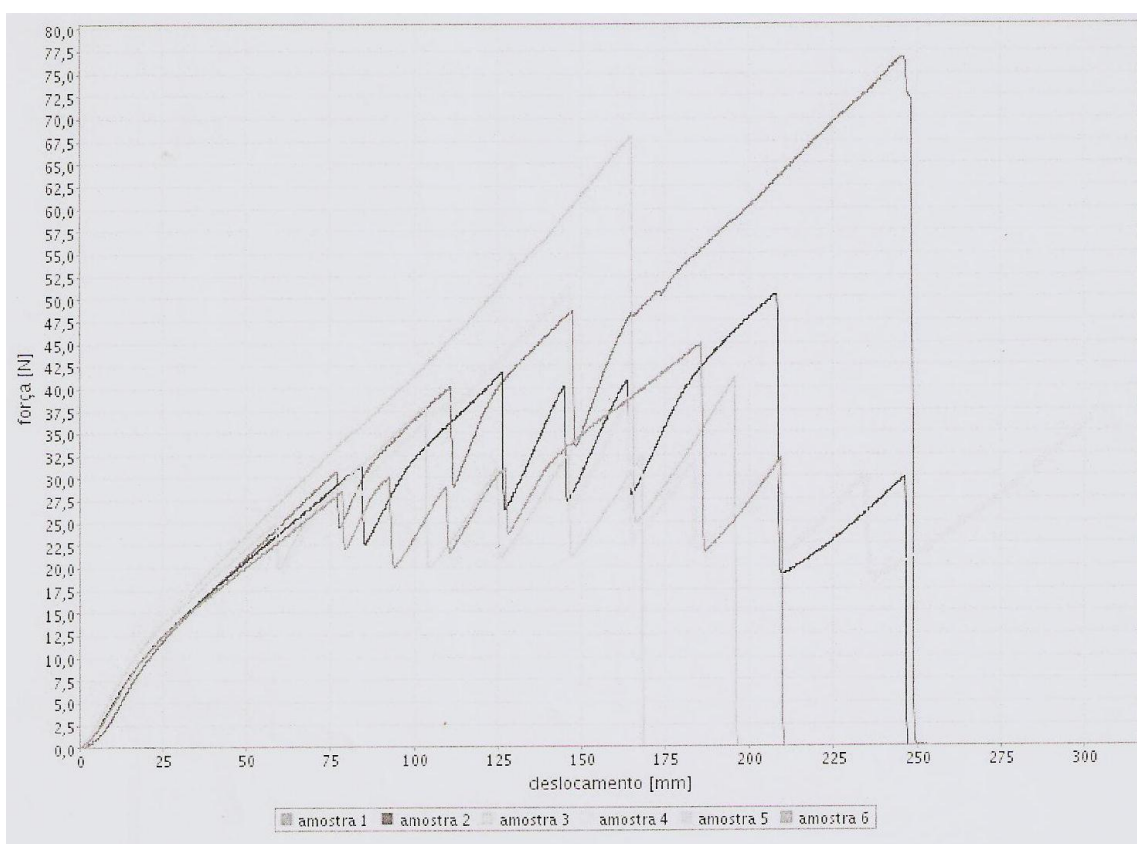


Figura 87 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 3 - L159/NR com 20 phr de EVA (amostra 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais)

Relatório do Teste 12204

produto BORRACHA
amostra REF4
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-04-27 09:52:03
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.35	11.97
amostra 2	2.34	14.78
amostra 3	2.35	11.87
amostra 4	2.31	9.48
média	2.34	12.03
desvio padrão	0.02	1.88

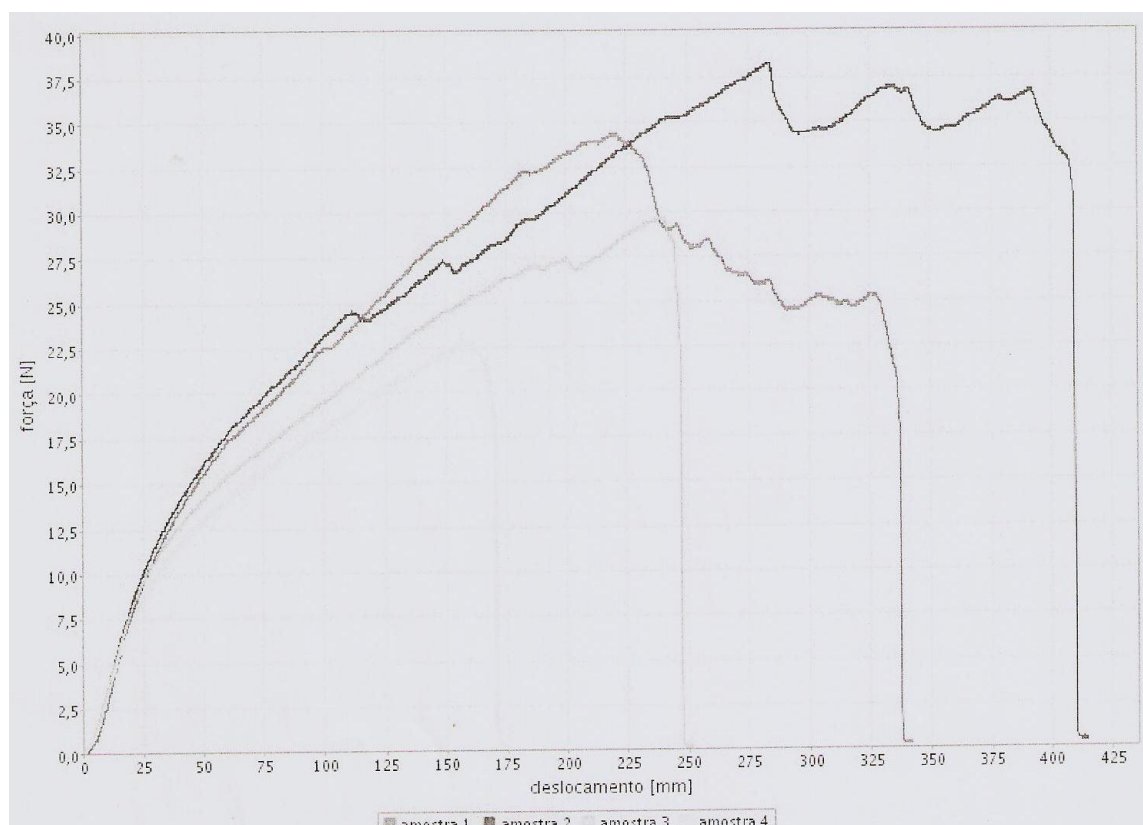


Figura 88 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 4 – N383/NBR com 0 phr de EVA (amostra 1, 2: provetes longitudinais e amostras 3, 4: provetes transversais)

Relatório do Teste 12241

produto BORRACHA
amostra REF4
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-05-03 09:49:57
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.25	12.50
amostra 2	2.12	9.03
média	2.18	10.77
desvio padrão	0.06	1.73

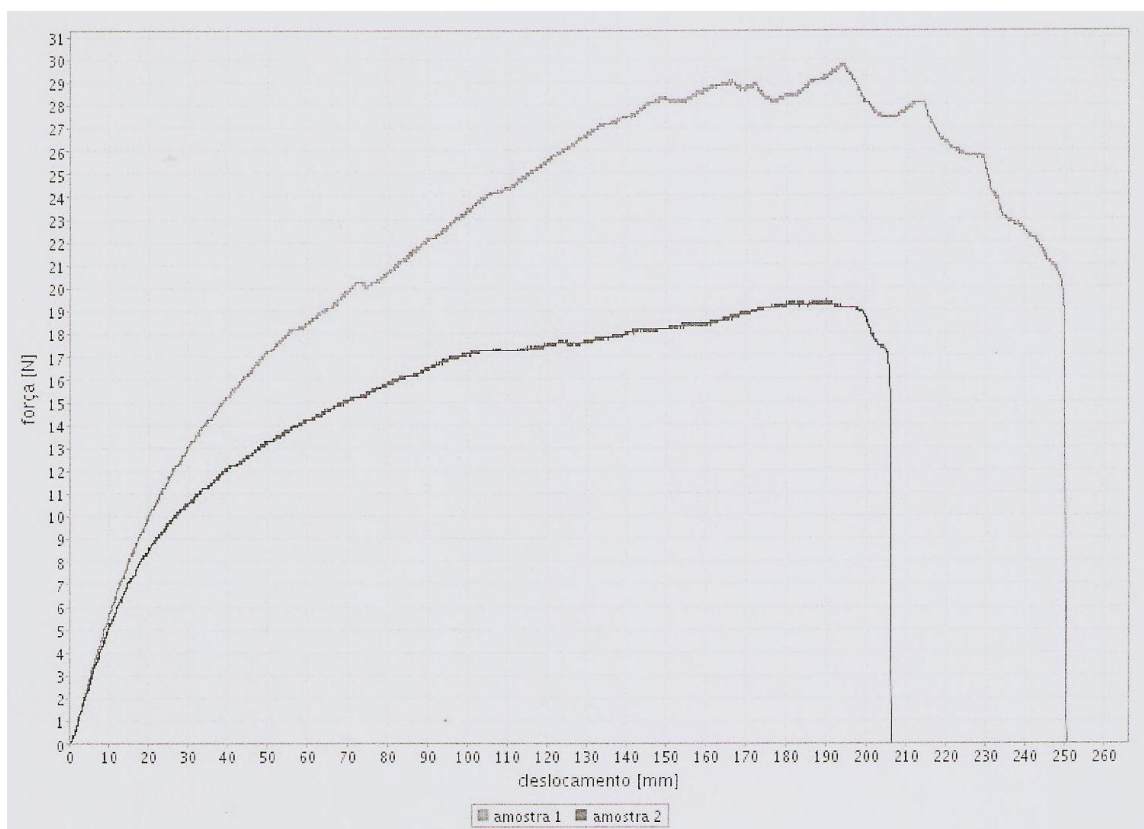


Figura 89 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 4 – N383/NBR com 0 phr de EVA (amostra 1: provete longitudinal e amostra 2: provetes transversal)

Relatório do Teste 12203

produto BORRACHA
amostra REF 5
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-04-27 09:19:21
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.17	10.81
amostra 2	2.16	10.81
amostra 3	2.28	9.50
amostra 4	2.10	8.89
média	2.18	10.00
desvio padrão	0.06	0.83

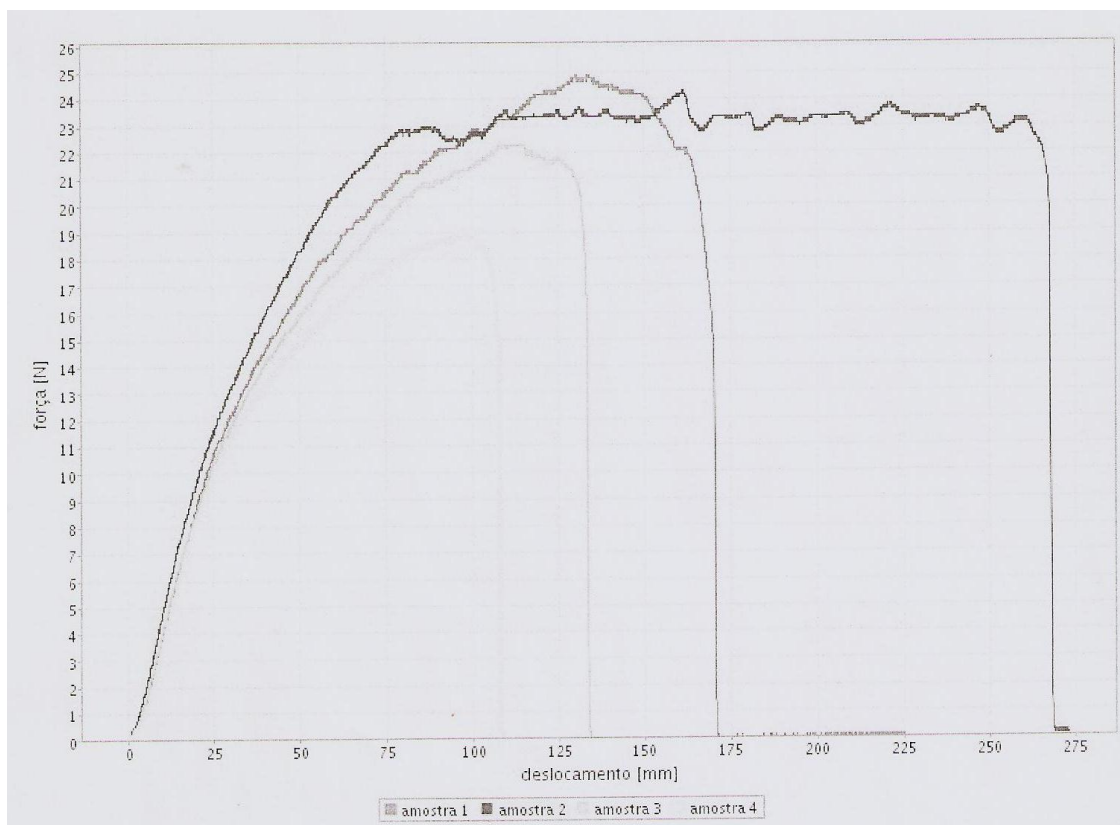


Figura 90 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 5 – N383/NBR com 10 phr de EVA (amostras 1, 2: provetes longitudinais e amostras 3, 4: provetes transversais).

Relatório do Teste 12234

produto BORRACHA
amostra REF5
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-05-02 13:39:45
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.51	10.06
amostra 2	2.71	8.30
média	2.61	9.18
desvio padrão	0.10	0.88

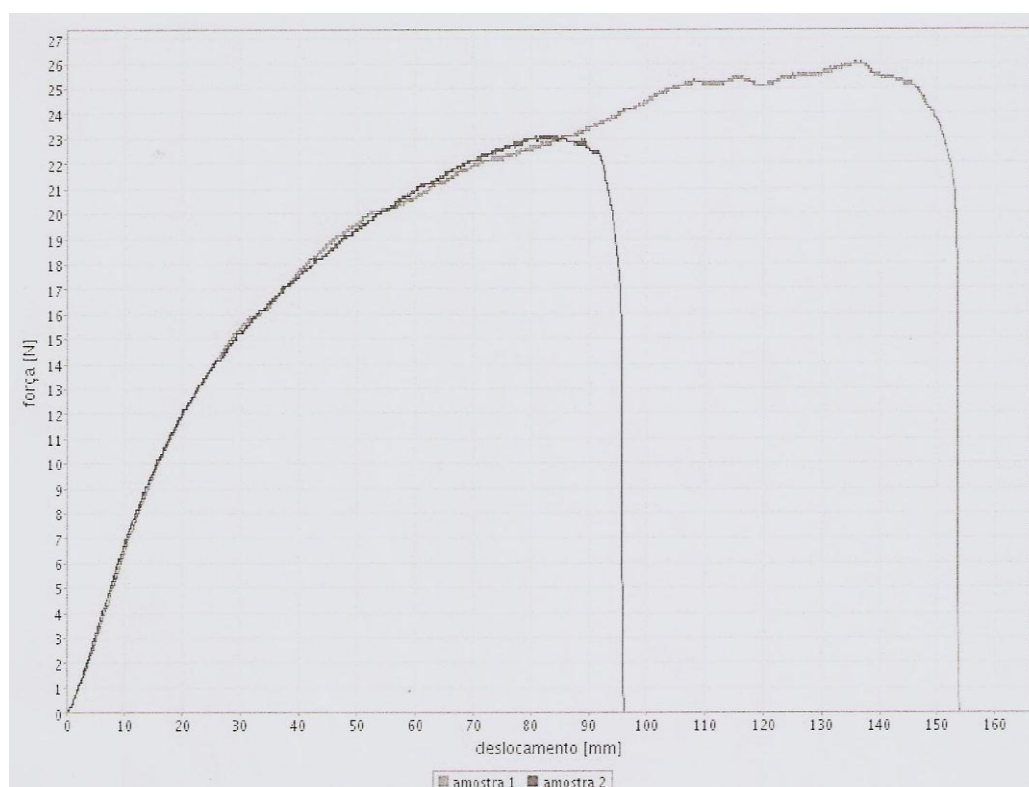


Figura 91 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 5 – N383/NBR com 10 phr de EVA (amostra 1: provete longitudinal e amostra 2: provete transversal).

Relatório do Teste 12242

produto BORRACHA
amostra REF6
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-05-03 09:59:21
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.28	10.76
amostra 2	2.19	10.22
média	2.24	10.49
desvio padrão	0.04	0.27

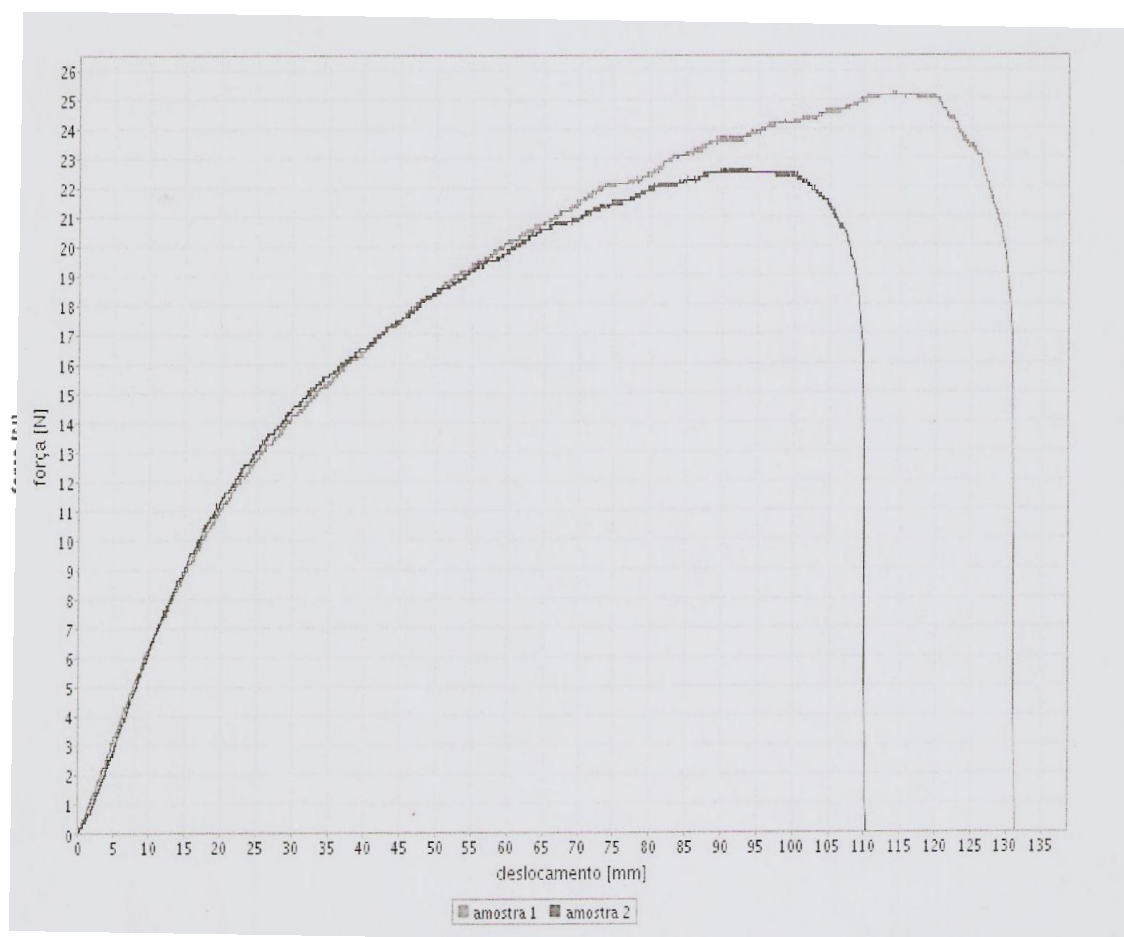


Figura 92 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 6 – N383/NBR com 20 phr de EVA (amostra 1: provete longitudinal e amostra 2: provete transversal).

Relatório do Teste 12206

produto BORRACHA
amostra REF6
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-04-27 10:58:54
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.31	10.57
amostra 2	2.31	12.07
amostra 3	2.24	10.90
amostra 4	2.31	9.33
média	2.29	10.72
desvio padrão	0.03	0.98

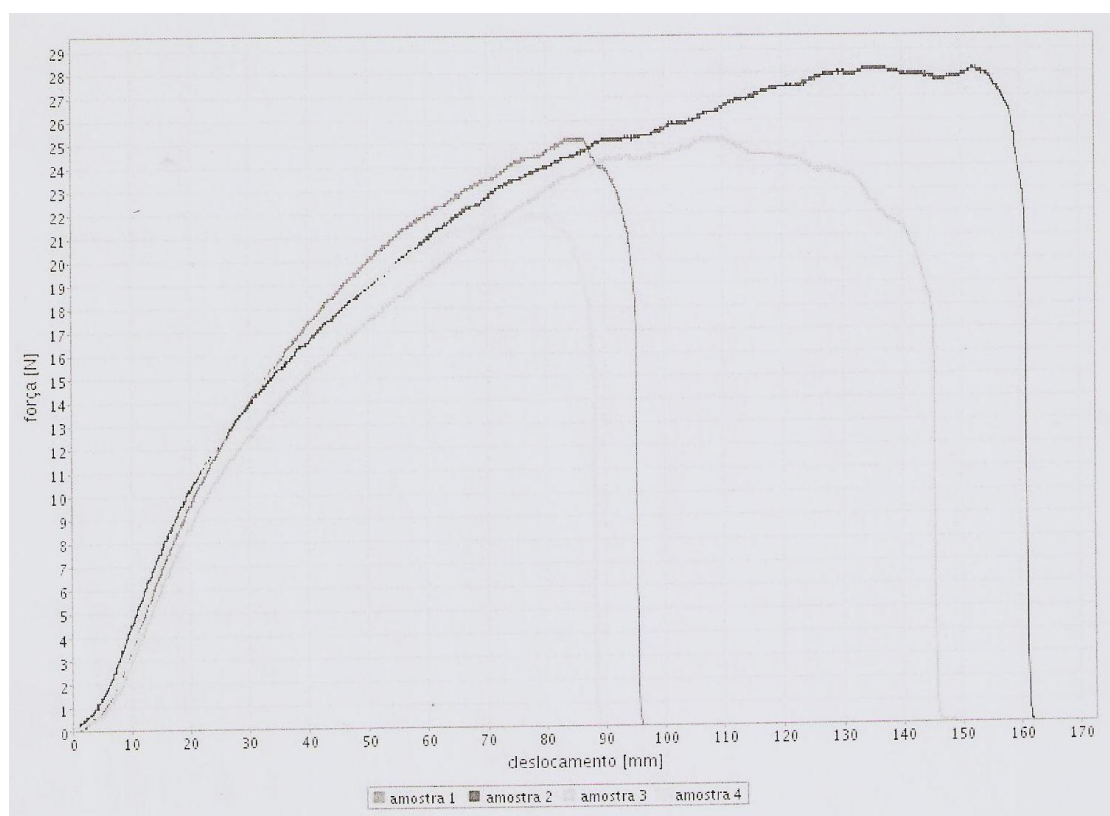


Figura 93 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 6 – N383/NBR com 20 phr de EVA (amostras 1,2: provetes longitudinais e amostras 3, 4: provetes transversais).

Relatório do Teste 12207

produto BORRACHA
amostra REF7
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-04-27 11:13:53
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.53	10.03
amostra 2	2.33	9.09
amostra 3	2.46	7.45
amostra 4	2.44	9.57
média	2.44	9.03
desvio padrão	0.07	0.98

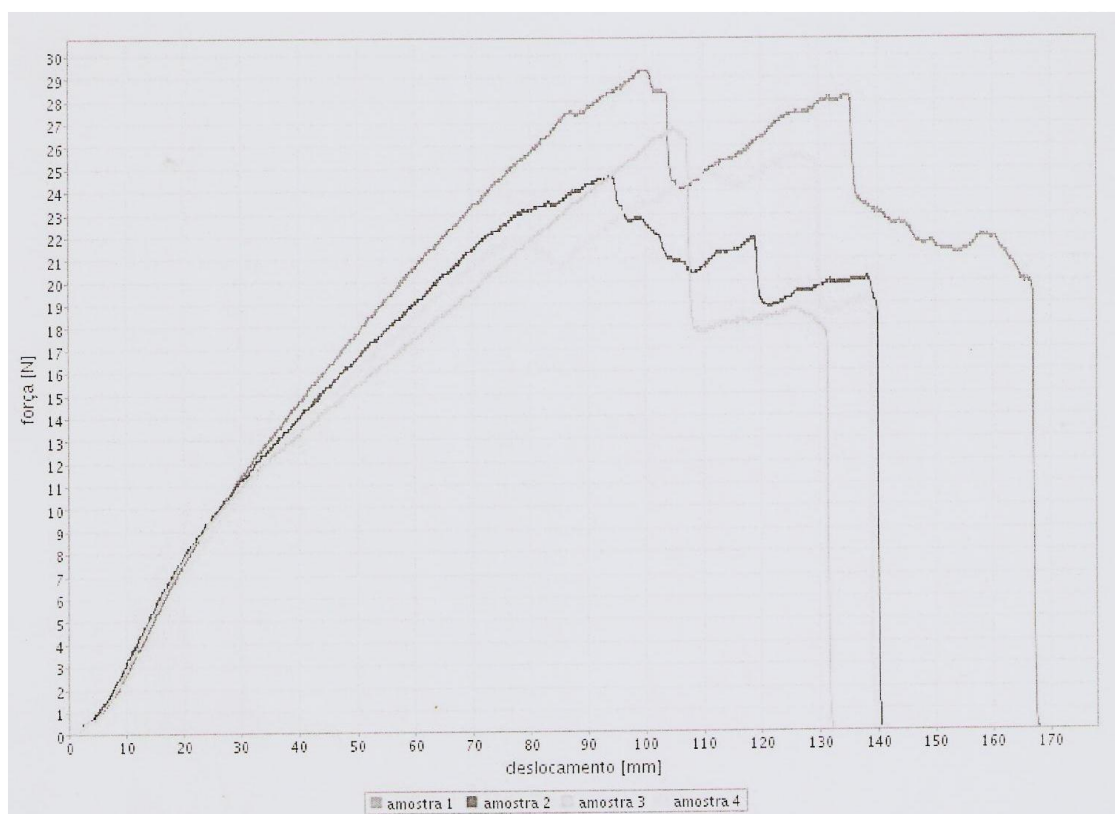


Figura 94 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 7 – L120/SBR com 0 phr de EVA (amostras 1,2: provetes longitudinais e amostras 3, 4: provetes transversais).

Relatório do Teste 12233

produto BORRACHA
amostra REF7
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-05-02 13:32:18
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.38	10.26
amostra 2	2.15	8.63
média	2.26	9.45
desvio padrão	0.12	0.82

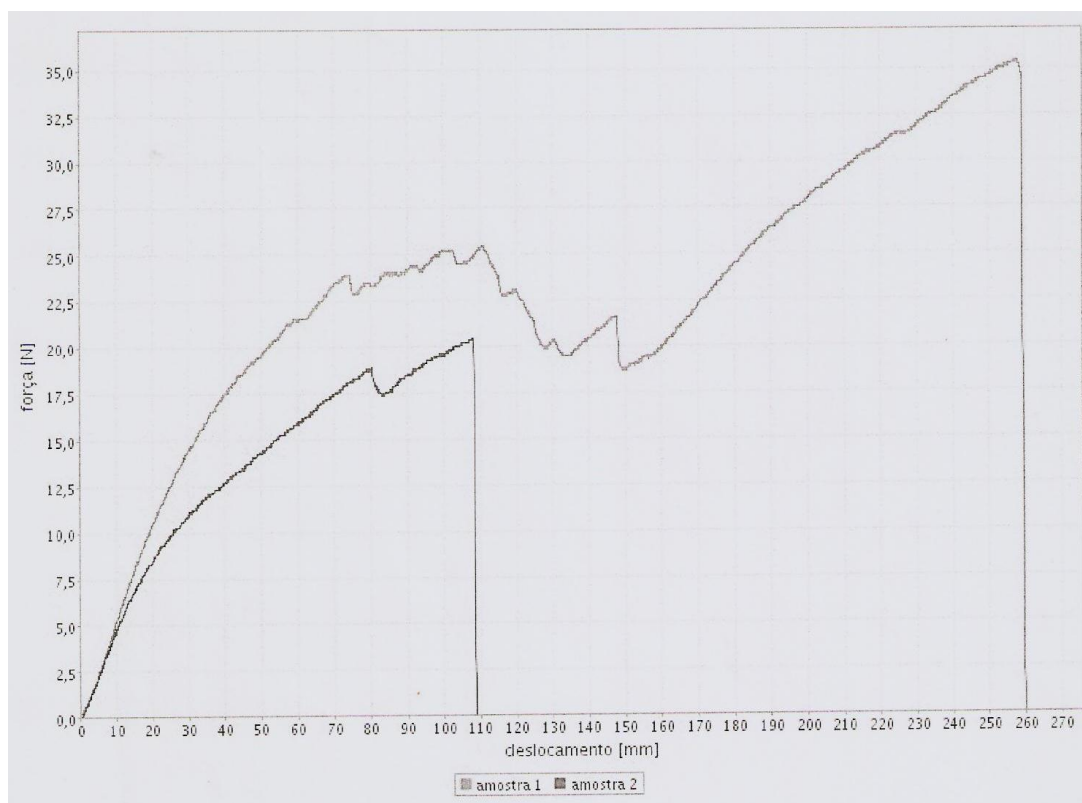


Figura 95 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 7 - L120/SBR com 0 phr de EVA (amostra 1: provetes longitudinal e amostra 2: provete transversal).

Relatório do Teste 12230

produto BORRACHA
amostra REF8
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-05-02 12:17:26
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.75	7.57
amostra 2	2.52	9.41
amostra 3	2.57	8.15
amostra 4	2.18	8.40
amostra 5	2.78	8.40
amostra 6	2.62	9.23
média	2.57	8.53
desvio padrão	0.20	0.63

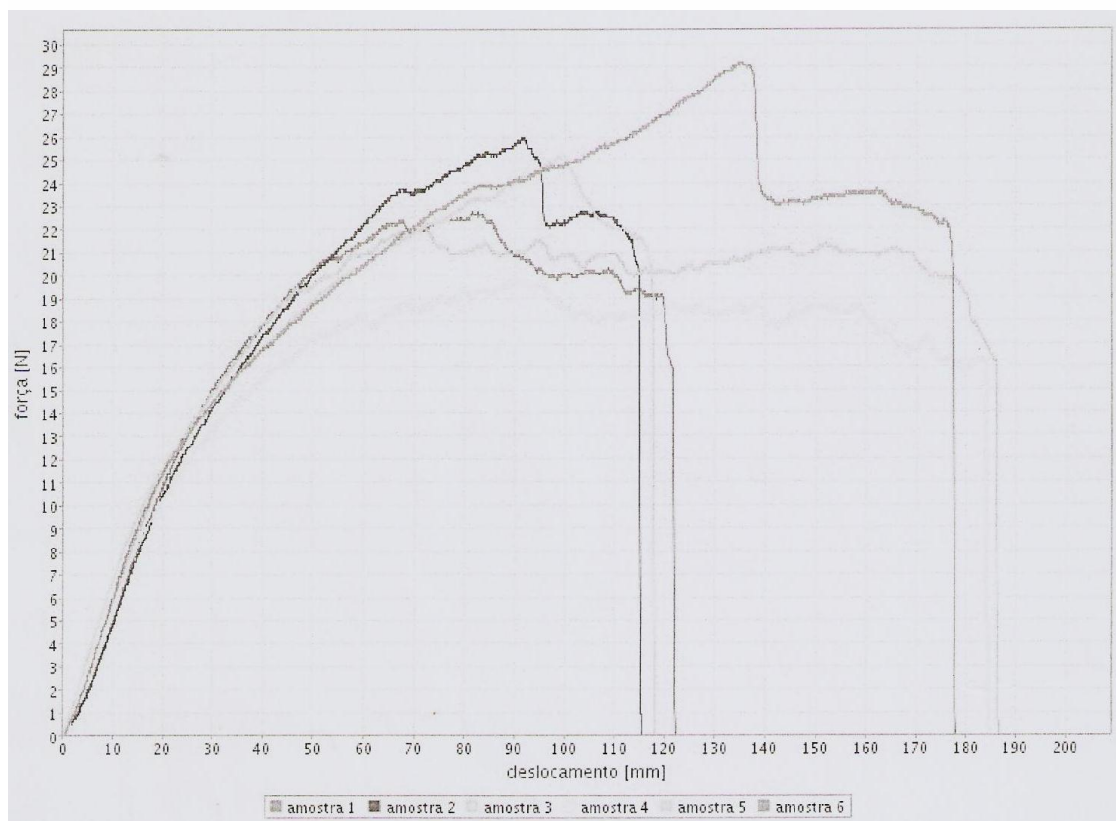


Figura 96 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 8 - L120/SBR com 10 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).

Relatório do Teste 12232

produto BORRACHA
amostra REF9
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-05-02 13:14:45
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.62	10.14
amostra 2	2.59	9.48
amostra 3	2.68	8.71
amostra 4	2.57	8.80
média	2.62	9.28
desvio padrão	0.04	0.58

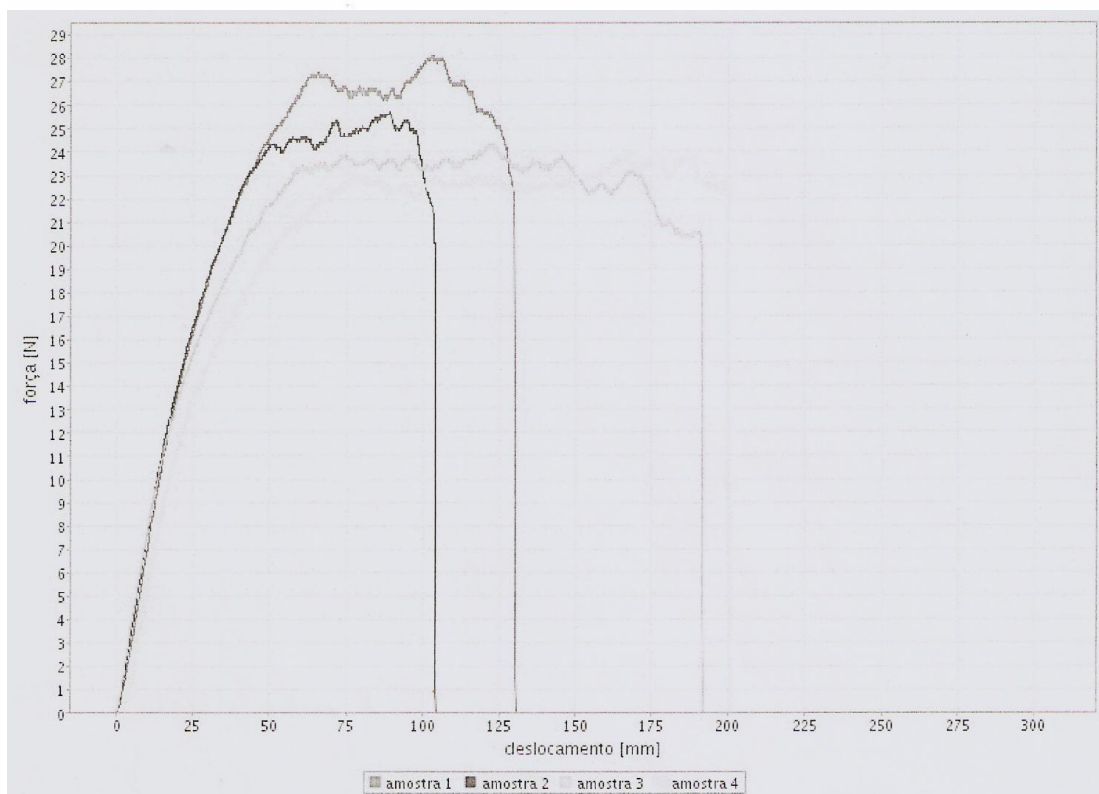


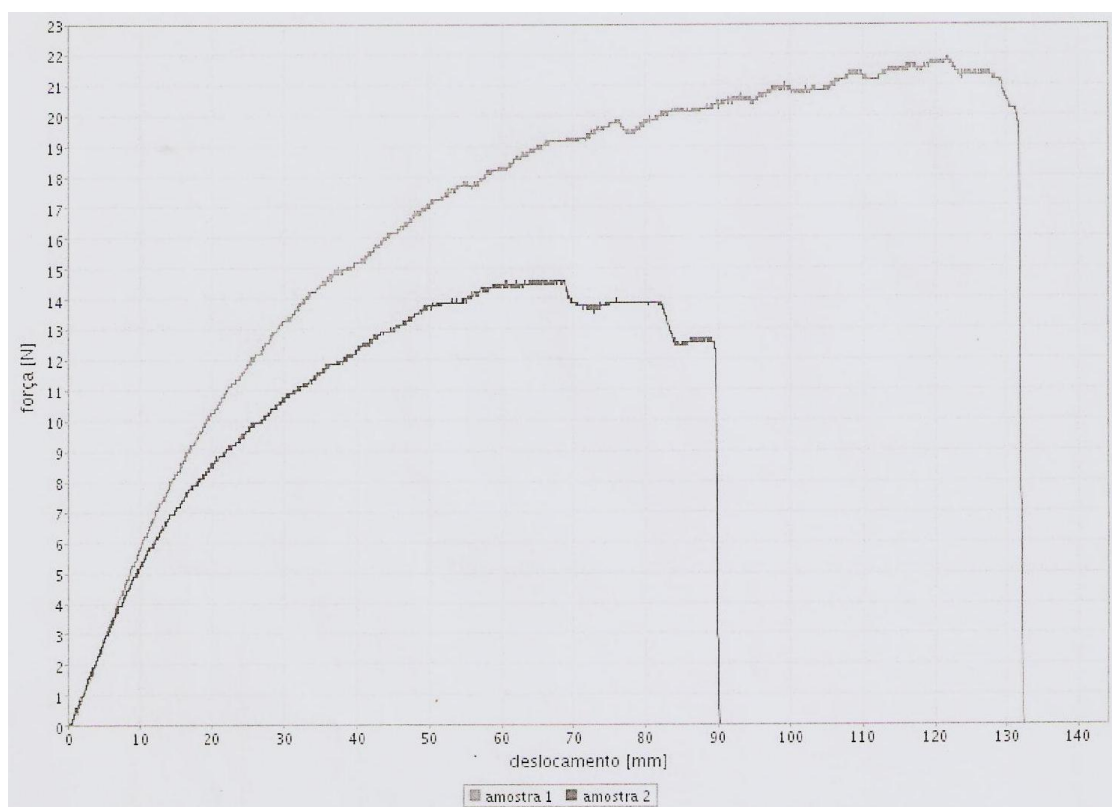
Figura 97 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 9 - L120/SBR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2: provetes longitudinais e amostras 3, 4: provetes transversais).

Relatório do Teste 12240

produto BORRACHA
amostra REF9
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-05-03 09:37:52
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.17	9.60
amostra 2	2.05	6.77
média	2.11	8.19
desvio padrão	0.06	1.41



—Figura 98 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 9 - L120/SBR com 20 phr de EVA (amostra 1: provete longitudinal e amostra 2: provete transversal).

Relatório do Teste 12390

produto BORRACHA
amostra REF.10
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-05-29 12:30:55
utilizador ctc
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.08	14.73
amostra 2	2.21	16.30
amostra 3	2.16	16.40
amostra 4	2.09	15.41
amostra 5	2.04	14.49
amostra 6	2.27	13.87
média	2.14	15.20
desvio padrão	0.08	0.93

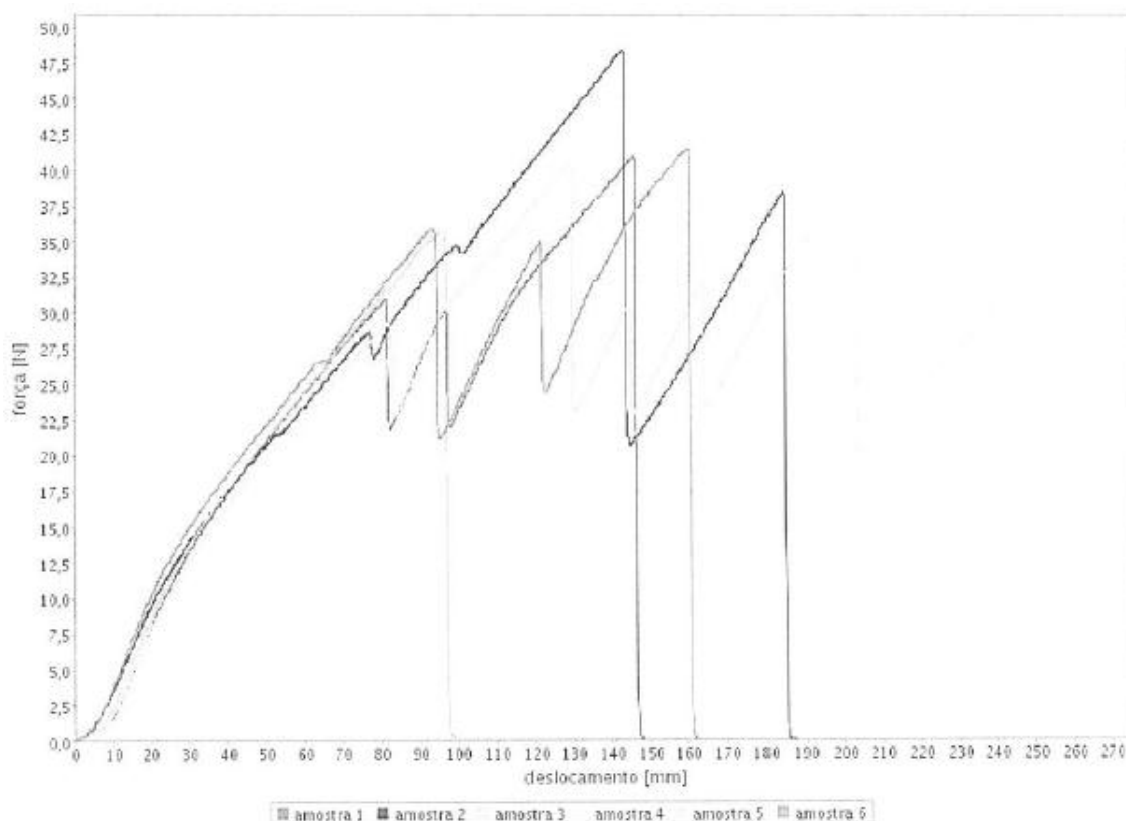


Figura 99 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 10 - L159/NR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).

Relatório do Teste 12389

produto BORRACHA
 amostra REF.11
 método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
 norma EN 12771
 data 2012-05-29 12:15:51
 utilizador ctc
 humidade 50.00 %
 temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.13	10.62
amostra 2	2.21	10.45
amostra 3	2.36	10.91
amostra 4	2.14	9.06
amostra 5	2.18	10.76
amostra 6	2.25	10.91
média	2.21	10.45
desvio padrão	0.08	0.64

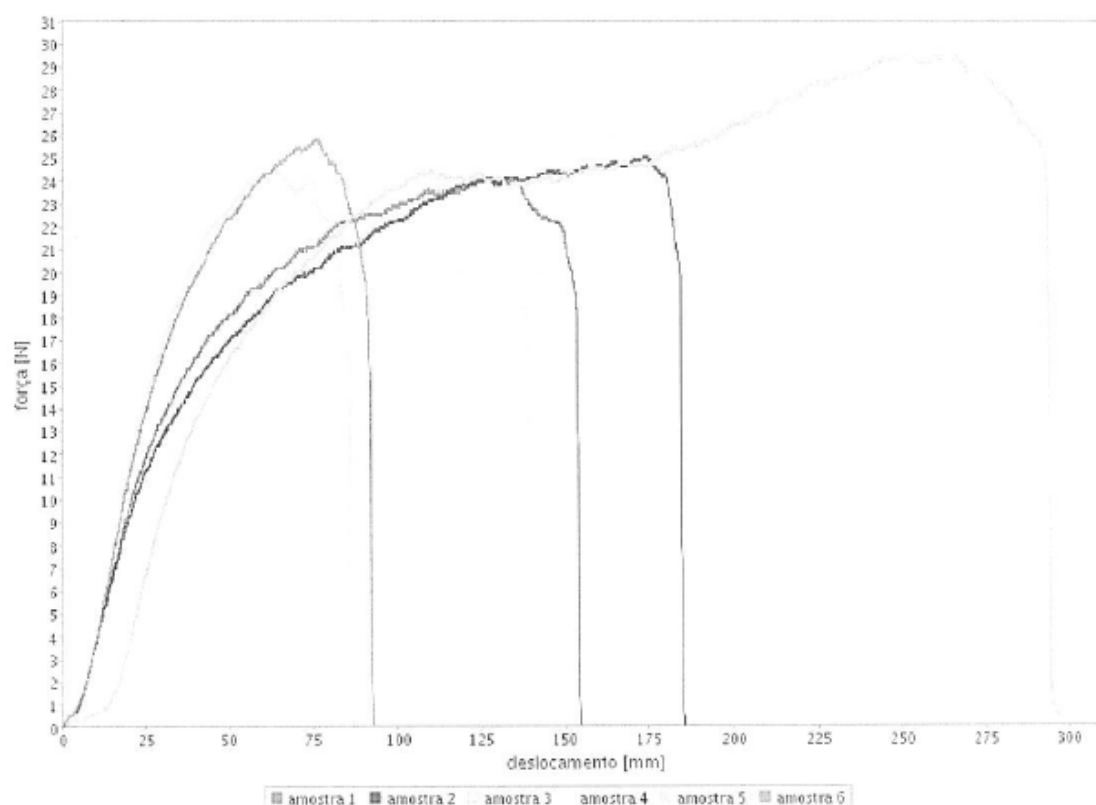


Figura 100 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 11 - 383/NBR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).

Relatório do Teste 12388

produto BORRACHA
amostra REF.12
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-05-29 12:02:20
utilizador ctc
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.24	9.30
amostra 2	2.44	8.29
amostra 3	2.27	8.86
amostra 4	2.03	7.61
amostra 5	2.20	7.73
amostra 6	2.31	8.08
média	2.25	8.31
desvio padrão	0.12	0.60

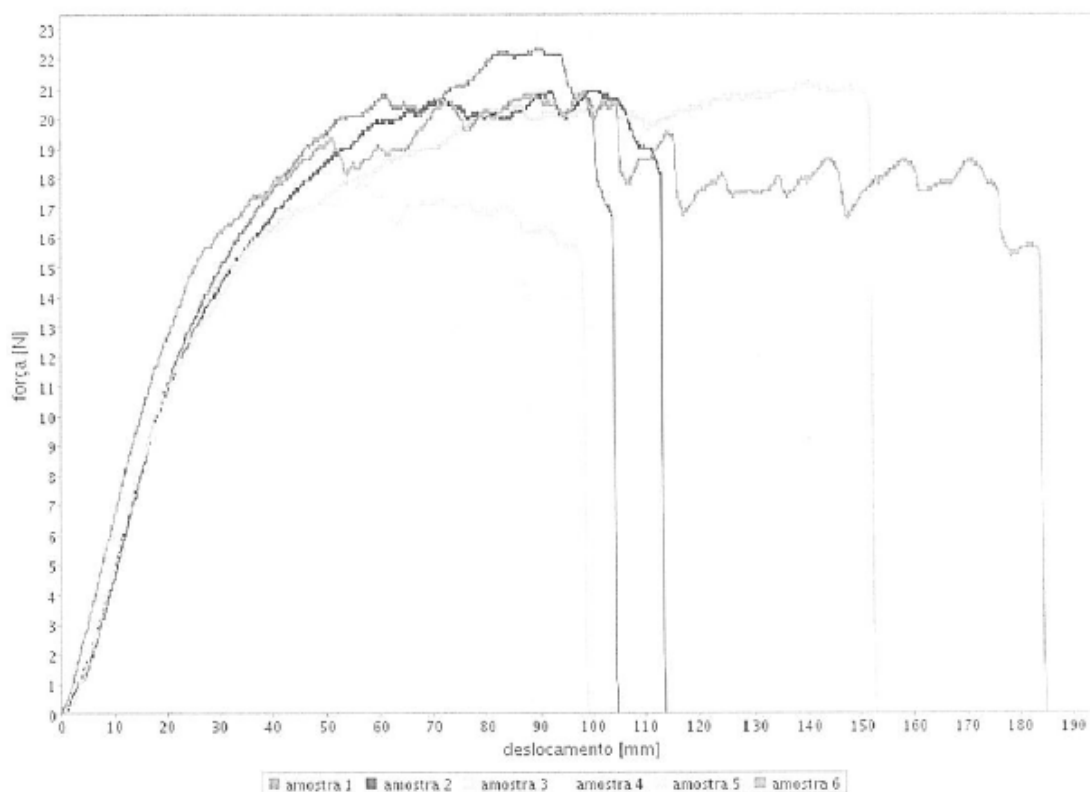


Figura 101 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 12 - L120/SBR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).

ANEXO F – Ensaios de carga e alongamento na rotura nas placas.

Relatório do Teste 12219

produto BORRACHA
amostra REF1
método de teste Solas: carga e alongamento na rotura
norma EN 12803
data 2012-04-30 12:09:23
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	largura (mm)	carga na rotura (Mpa) (Mpa)	alongame- nto na rotura (%)	carga a 5% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 100% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 200% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 300% do alongame- nto (Mpa)
amostra 1	2.89	6.00	17.15	574.83	0.26	1.17	2.46	4.52
amostra 2	2.90	6.00	19.13	626.08	0.35	1.23	2.41	4.28
amostra 3	2.73	6.00	16.20	555.17	0.21	1.10	2.41	4.50
amostra 4	2.79	6.00	17.18	591.49	0.26	1.09	2.29	4.24
amostra 5	2.50	6.00	16.96	549.23	0.28	1.16	2.57	4.84
amostra 6	2.76	6.00	15.61	583.24	0.24	1.11	2.18	3.97
média	2.76	6.00	17.04	580.01	0.27	1.15	2.39	4.39
desvio padrão	0.13	0.00	1.09	25.35	0.04	0.05	0.12	0.27

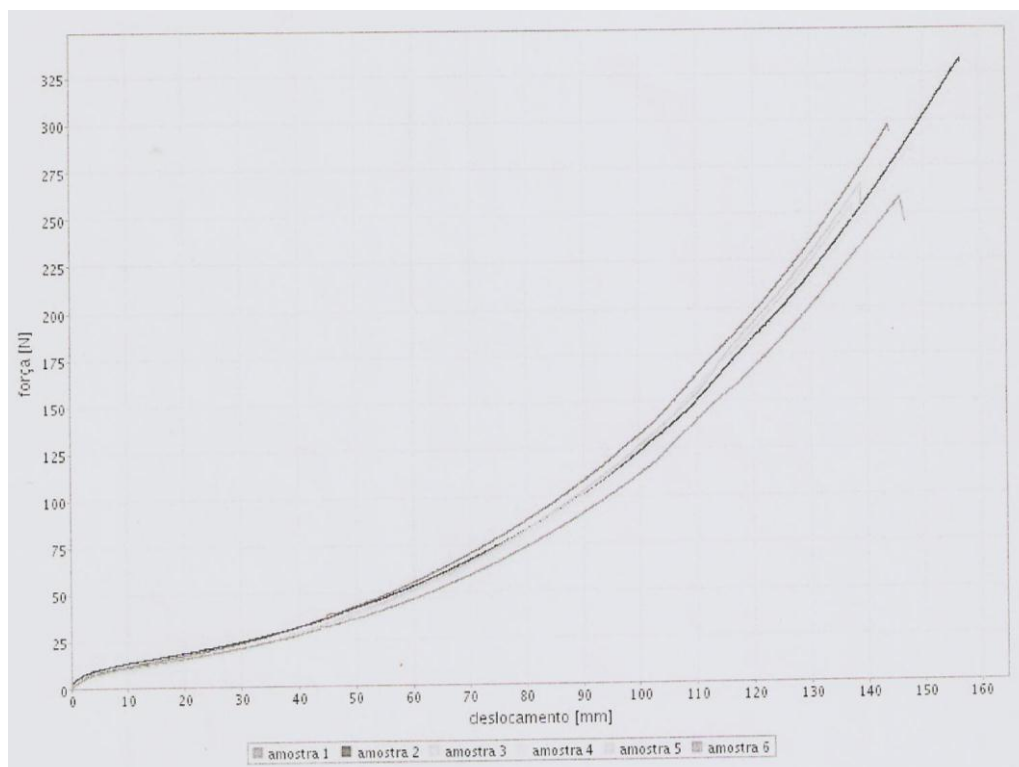


Figura 102 - Ficha de resultados de carga de rotura relativo à mistura de referência 1 - L159/NR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).

Relatório do Teste 12221

produto BORRACH
amostra REF2
método de teste Solas: carga e alongamento na rotura
norma EN 12803
data 2012-04-30 13:50:52
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	largura (mm)	carga na rotura (Mpa) (Mpa)	alongame- nto na rotura (%)	carga a 5% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 100% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 200% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 300% do alongame- nto (Mpa)
amostra 1	2.82	6.00	15.86	634.21	0.29	1.21	2.18	3.62
amostra 2	2.56	6.00	15.01	563.99	0.27	1.16	2.32	4.11
amostra 3	2.85	6.00	15.41	636.45	0.35	1.28	2.24	3.57
amostra 4	2.93	6.00	15.30	609.01	0.34	1.28	2.29	3.81
amostra 5	2.84	6.00	15.07	599.16	0.29	1.13	2.18	3.73
amostra 6	2.62	6.00	13.65	542.83	0.24	1.14	2.31	4.10
média	2.77	6.00	15.05	597.61	0.30	1.20	2.25	3.82
desvio padrão	0.13	0.00	0.69	34.43	0.04	0.06	0.06	0.21

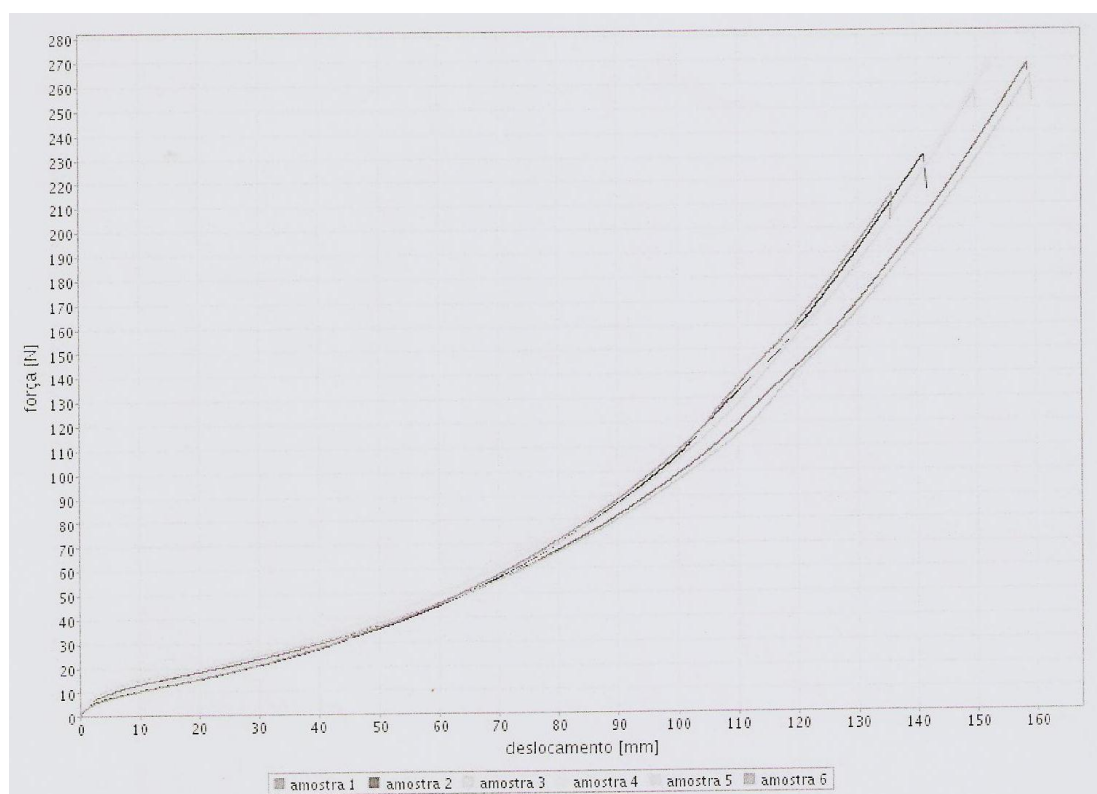


Figura 103 - Ficha de resultados de carga de rotura relativo à mistura de referência 2 - L159/NR com 10 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).

Relatório do Teste 12220

produto BORRACHA
amostra REF3
método de teste Solas: carga e alongamento na rotura
norma EN 12803
data 2012-04-30 12:52:28
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	largura (mm)	carga na rotura (Mpa) (Mpa)	alongame- nto na rotura (%)	carga a 5% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 100% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 200% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 300% do alongame- nto (Mpa)
amostra 1	2.65	6.00	15.96	607.63	0.29	1.34	2.49	4.01
amostra 2	2.52	6.00	15.98	608.84	0.29	1.27	2.36	3.94
amostra 3	2.69	6.00	15.81	612.65	0.37	1.41	2.48	4.00
amostra 4	2.93	6.00	14.87	579.15	0.29	1.31	2.44	4.06
amostra 5	2.85	6.00	16.49	595.29	0.36	1.43	2.59	4.32
amostra 6	2.63	6.00	15.54	595.00	0.37	1.43	2.55	4.14
média	2.71	6.00	15.78	599.76	0.33	1.37	2.49	4.08
desvio padrão	0.14	0.00	0.49	11.39	0.04	0.06	0.07	0.12

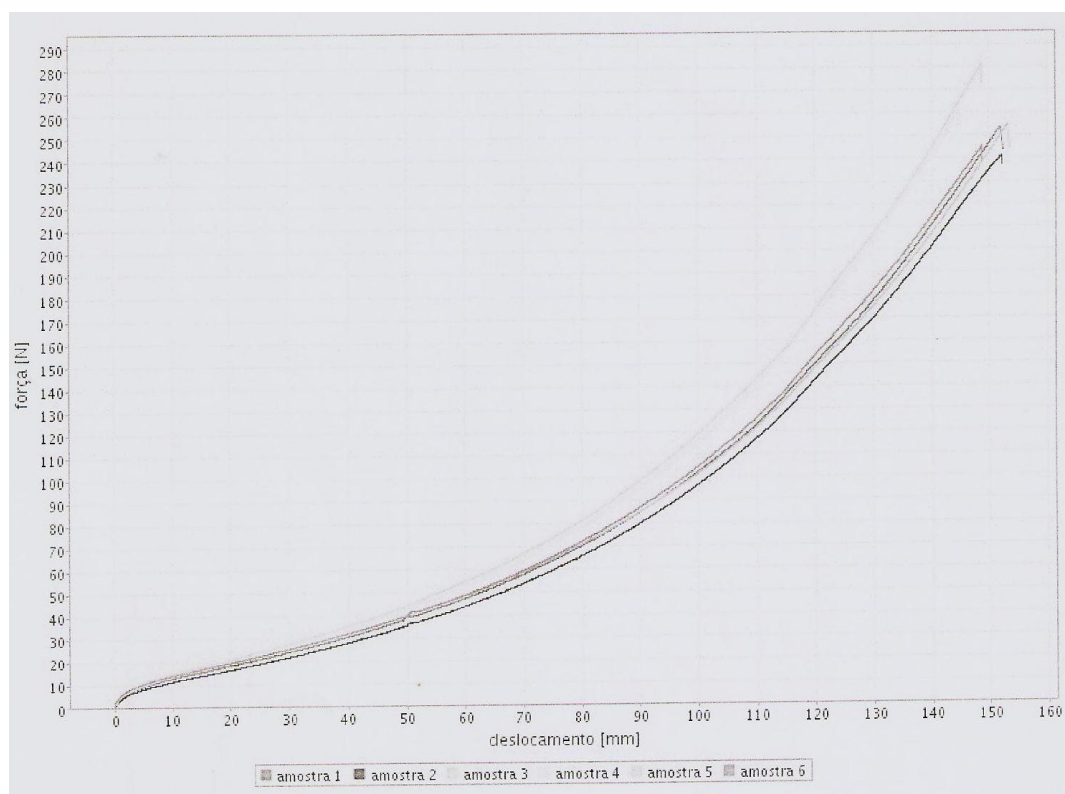


Figura 104 - Ficha de resultados de carga de rotura relativo à mistura de referência 3 - L159/NR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).

Relatório do Teste 12213

produto BORRACHA
amostra REF4
método de teste Solas: carga e alongamento na rotura
norma EN 12803
data 2012-04-27 15:55:39
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	largura (mm)	carga na rotura (Mpa)	alongame- nto na rotura (%)	carga a 5% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 100% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 200% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 300% do alongame- nto (Mpa)
amostra 1	2.79	6.00	10.38	754.35	0.29	1.14	1.72	2.37
amostra 2	2.76	6.00	10.10	743.28	0.31	1.12	1.66	2.31
amostra 3	2.62	6.00	10.33	726.22	0.30	1.14	1.77	2.46
amostra 4	2.66	6.00	11.14	752.85	0.32	1.26	1.88	2.51
amostra 5	2.84	6.00	11.47	776.83	0.26	1.15	1.79	2.34
amostra 6	2.68	6.00	10.57	711.05	0.32	1.28	1.97	2.64
média	2.72	6.00	10.67	744.10	0.30	1.18	1.80	2.44
desvio padrão	0.08	0.00	0.48	21.08	0.02	0.06	0.10	0.11

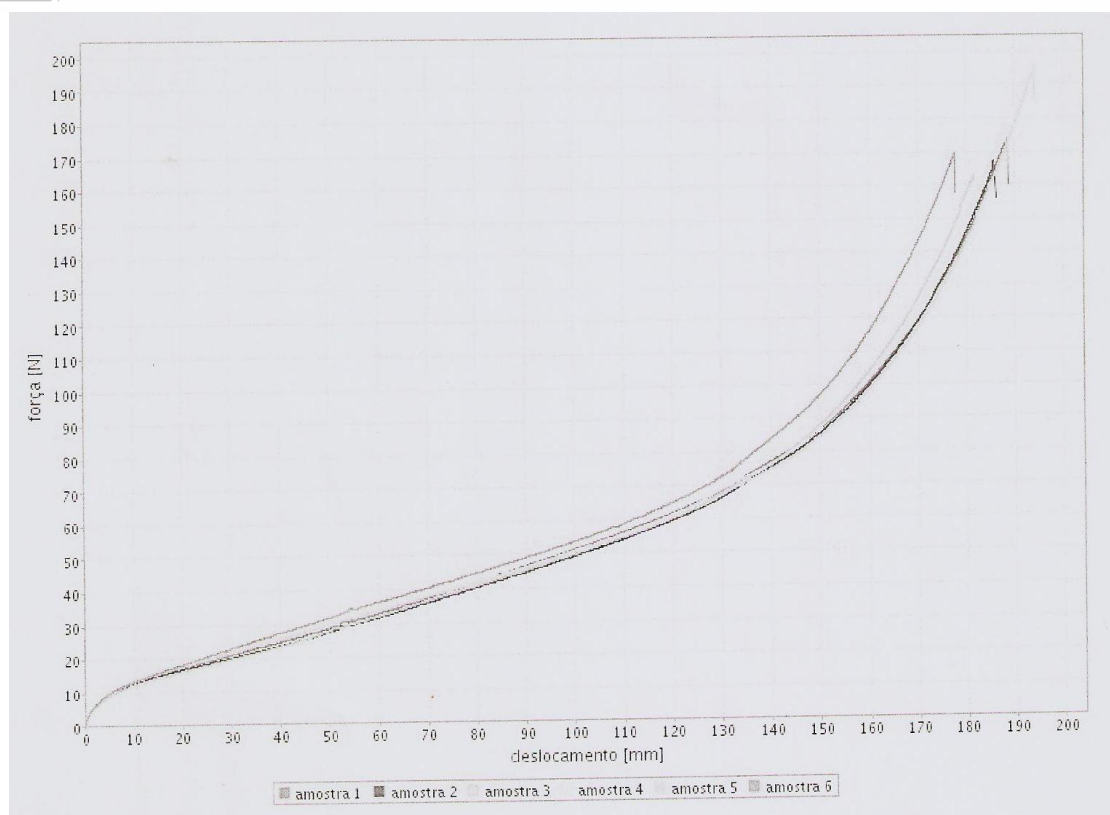


Figura 105 - Ficha de resultados de carga de rotura relativo à mistura de referência 4 – N383/NBR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).

Relatório do Teste 12212

produto BORRACHA
amostra REF5
método de teste Solas: carga e alongamento na rotura
norma EN 12803
data 2012-04-27 15:00:49
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	largura (mm)	carga na rotura (Mpa)	alongame- to na rotura (%)	carga a 5% do alongame- to (Mpa)	módulo a 100% do alongame- to (Mpa)	módulo a 200% do alongame- to (Mpa)	módulo a 300% do alongame- to (Mpa)
amostra 1	2.82	6.00	9.51	716.47	0.38	1.39	2.05	2.75
amostra 2	2.76	6.00	10.04	754.64	0.40	1.34	1.96	2.61
amostra 3	2.84	6.00	9.87	755.79	0.37	1.29	1.88	2.52
amostra 4	2.80	6.00	9.99	777.01	0.30	1.41	2.09	2.71
amostra 5	2.86	6.00	10.69	787.15	0.39	1.43	2.05	2.67
amostra 6	2.87	6.00	10.22	782.37	0.40	1.31	1.82	2.38
média	2.82	6.00	10.05	762.24	0.37	1.36	1.98	2.61
desvio padrão	0.04	0.00	0.36	23.94	0.03	0.05	0.10	0.12

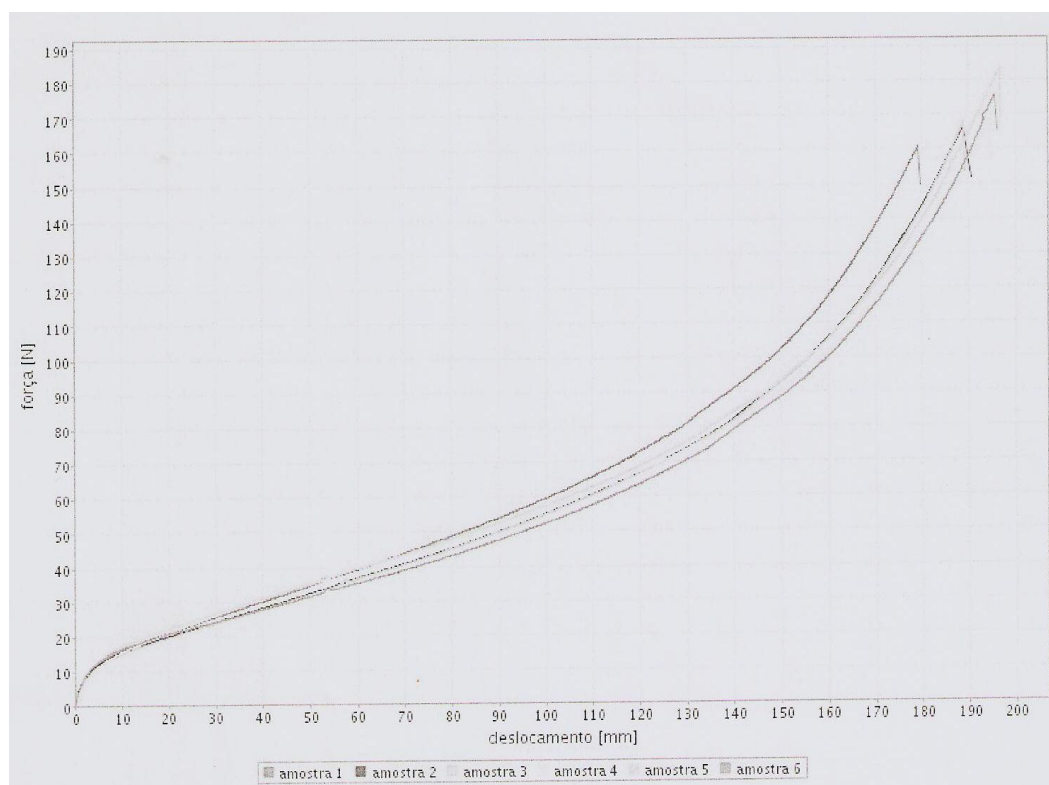


Figura 106 - Ficha de resultados de carga de rotura relativo à mistura de referência 5 – N383/NBR com 10 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).

Relatório do Teste 12215

produto BORRACHA
amostra REF6
método de teste Solas: carga e alongamento na rotura
norma EN 12803
data 2012-04-27 17:01:47
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	largura (mm)	carga na rotura (Mpa)	alongame- to na rotura (%)	carga a 5% do alongame- to (Mpa)	módulo a 100% do alongame- to (Mpa)	módulo a 200% do alongame- to (Mpa)	módulo a 300% do alongame- to (Mpa)
amostra 1	2.74	6.00	8.40	732.27	0.38	1.38	1.99	2.66
amostra 2	2.74	6.00	8.89	724.03	0.35	1.38	2.07	2.80
amostra 3	2.88	6.00	8.72	736.71	0.33	1.35	1.98	2.67
amostra 4	2.66	6.00	8.92	706.50	0.44	1.39	2.03	2.75
amostra 5	2.63	6.00	8.47	707.94	0.36	1.36	2.04	2.74
amostra 6	2.62	6.00	8.99	729.91	0.34	1.47	2.22	2.90
média	2.71	6.00	8.73	722.89	0.37	1.39	2.05	2.75
desvio padrão	0.09	0.00	0.23	11.70	0.04	0.04	0.08	0.08

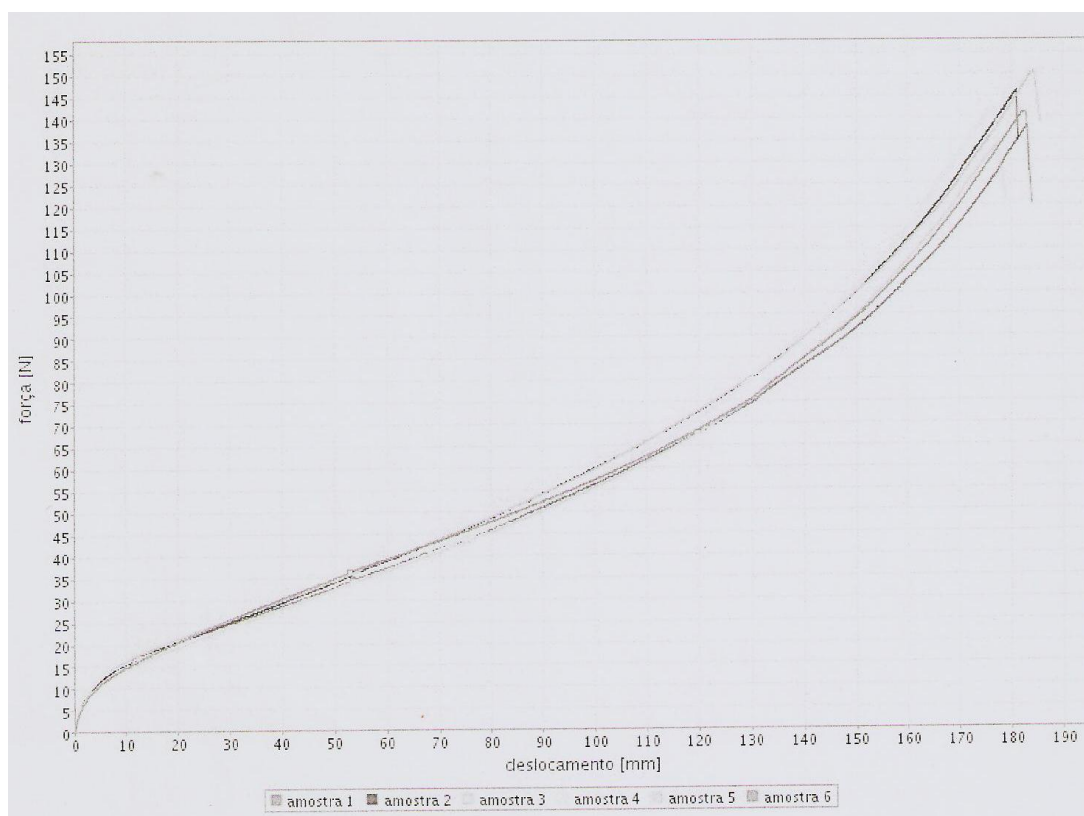


Figura 107 - Ficha de resultados de carga de rotura relativo à mistura de referência 6 – N383/NBR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).

Relatório do Teste 12222

produto BORRACHA
amostra REF7
método de teste Solas: carga e alongamento na rotura
norma EN 12803
data 2012-04-30 14:35:28
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	largura (mm)	carga na rotura (Mpa) (Mpa)	alongame- nto na rotura (%)	carga a 5% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 100% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 200% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 300% do alongame- nto (Mpa)
amostra 1	2.57	6.00	9.94	592.01	0.25	0.86	1.62	2.59
amostra 2	2.80	6.00	9.56	627.40	0.24	0.88	1.55	2.38
amostra 3	2.76	6.00	10.20	640.66	0.27	0.85	1.45	2.34
amostra 4	2.58	6.00	12.19	637.32	0.18	0.83	1.70	2.87
amostra 5	2.65	6.00	9.26	568.66	0.22	1.05	2.23	3.64
amostra 6	2.57	6.00	11.20	585.20	0.26	1.10	2.34	3.80
média	2.66	6.00	10.39	608.54	0.24	0.93	1.82	2.94
desvio padrão	0.09	0.00	1.01	27.76	0.03	0.11	0.34	0.58

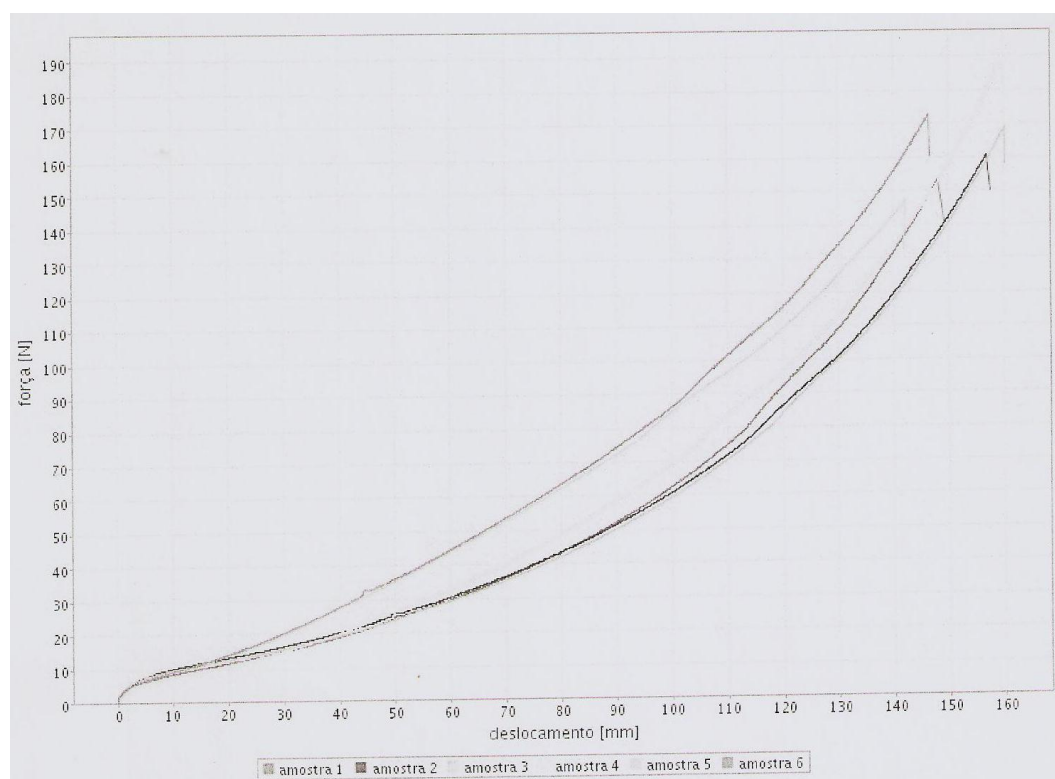


Figura 108 - Ficha de resultados de carga de rotura relativo à mistura de referência 7 – L120/SBR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).

Relatório do Teste 12210

produto BORRACHA
amostra REF8
método de teste Solas: carga e alongamento na rotura
norma EN 12803
data 2012-04-27 12:09:43
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	largura (mm)	carga na rotura (Mpa) (Mpa)	alongame- nto na rotura (%)	carga a 5% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 100% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 200% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 300% do alongame- nto (Mpa)
amostra 1	2.75	6.00	13.14	758.85	0.25	1.02	1.59	2.30
amostra 2	2.79	6.00	12.90	755.44	0.29	1.09	1.64	2.34
amostra 3	2.75	6.00	13.07	748.01	0.24	1.00	1.52	2.23
amostra 4	2.55	6.00	12.67	701.48	0.22	1.05	1.87	2.85
amostra 5	2.70	6.00	12.50	712.67	0.27	1.05	1.77	2.65
amostra 6	2.63	6.00	9.32	596.39	0.18	0.83	1.51	2.41
média	2.70	6.00	12.27	712.14	0.24	1.01	1.65	2.46
desvio padrão	0.08	0.00	1.34	56.06	0.03	0.08	0.13	0.22

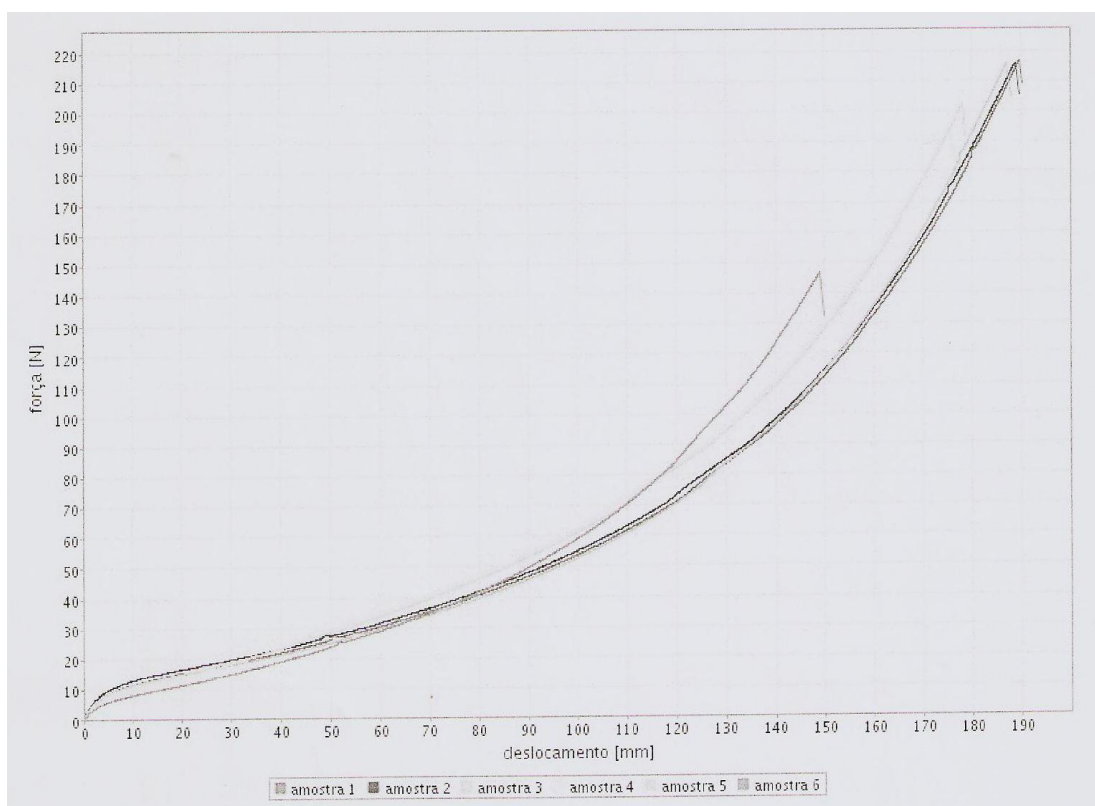


Figura 109 - Ficha de resultados de carga de rotura relativo à mistura de referência 8 – L120/SBR com 10 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).

Relatório do Teste 12216

produto BORRACHA
amostra REF9
método de teste Solas: carga e alongamento na rotura
norma EN 12803
data 2012-04-30 09:48:28
utilizador CTC
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	largura (mm)	carga na rotura (Mpa) (Mpa)	alongame na rotura (%)	carga a 5% do alongame (Mpa)	módulo a 100% do alongame (Mpa)	módulo a 200% do alongame (Mpa)	módulo a 300% do alongame (Mpa)
amostra 1	2.90	6.00	11.09	668.34	0.22	0.97	1.66	2.48
amostra 2	2.68	6.00	10.48	662.80	0.24	0.97	1.59	2.37
amostra 3	2.77	6.00	11.35	715.26	0.22	1.02	1.63	2.36
amostra 4	2.68	6.00	11.49	680.56	0.27	1.21	2.06	3.03
amostra 5	2.80	6.00	11.51	653.12	0.29	1.11	1.94	2.91
amostra 6	2.57	6.00	10.20	579.96	0.26	1.07	1.90	2.95
média	2.73	6.00	11.02	660.00	0.25	1.06	1.80	2.68
desvio padrão	0.10	0.00	0.51	40.84	0.03	0.09	0.18	0.29

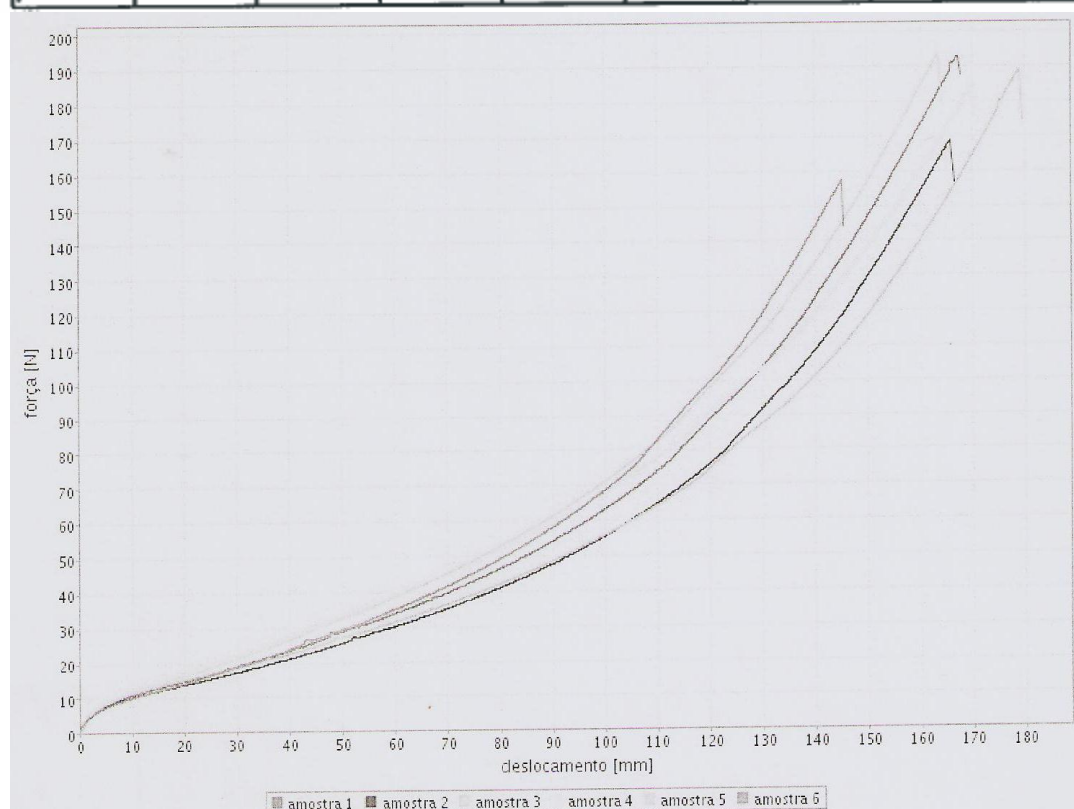


Figura 110 - Ficha de resultados de carga de rotura relativo à mistura de referência 9 – L120/SBR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).

Relatório do Teste 12378

produto BORRACHA
amostra REF10
método de teste Solas: carga e alongamento na rotura
norma EN 12803
data 2012-05-28 11:59:47
utilizador ctc
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	largura (mm)	carga na rotura (Mpa) (Mpa)	alongame- to na rotura (%)	carga a 5% do alongame- to (Mpa)	módulo a 100% do alongame- to (Mpa)	módulo a 200% do alongame- to (Mpa)	módulo a 300% do alongame- to (Mpa)
amostra 1	2.07	6.00	18.57	579.78	0.30	1.54	3.05	5.25
amostra 2	2.20	6.00	16.32	547.50	0.30	1.40	2.89	5.09
amostra 3	2.14	6.00	17.43	539.89	0.23	1.55	3.19	5.64
amostra 4	2.24	6.00	15.71	520.81	0.30	1.65	3.23	5.52
amostra 5	2.12	6.00	19.27	566.24	0.40	1.68	3.30	5.70
amostra 6	2.26	6.00	17.95	538.39	0.32	1.56	3.21	5.68
média	2.17	6.00	17.54	548.77	0.31	1.56	3.15	5.48
desvio padrão	0.07	0.00	1.23	19.31	0.05	0.09	0.14	0.23

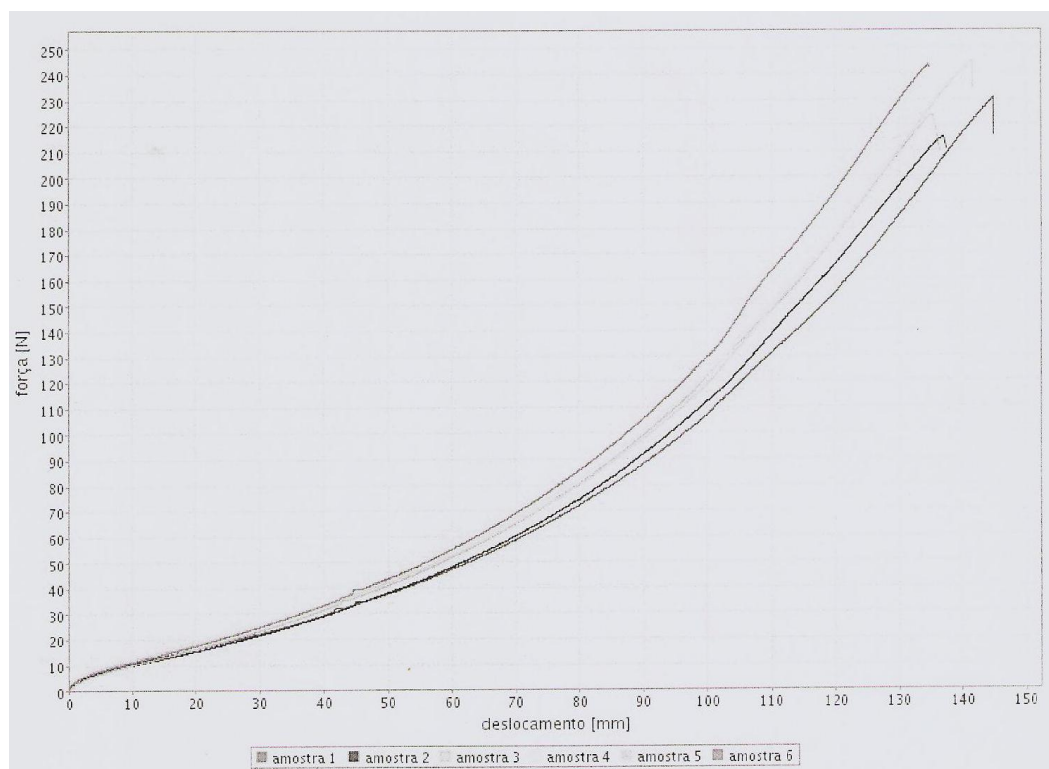


Figura 111 - Ficha de resultados de carga na rotura relativo à mistura de referência 10 - L159/NR com 20 phr envelhecidas EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).

Relatório do Teste 12379

produto BORRACHA
amostra REF11
método de teste Solas: carga e alongamento na rotura
norma EN 12803
data 2012-05-28 13:14:27
utilizador ctc
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	largura (mm)	carga na rotura (Mpa)	alongamento na rotura (%)	carga a 5% do alongamento (Mpa)	módulo a 100% do alongamento (Mpa)	módulo a 200% do alongamento (Mpa)	módulo a 300% do alongamento (Mpa)
amostra 1	2.27	6.00	9.27	645.74	0.36	1.37	2.15	2.98
amostra 2	2.35	6.00	8.09	584.17	0.33	1.33	2.18	3.08
amostra 3	2.35	6.00	9.27	641.36	0.26	1.21	1.98	2.81
amostra 4	2.18	6.00	8.46	613.86	0.29	1.22	2.00	2.71
amostra 5	2.18	6.00	9.98	633.17	0.39	1.49	2.30	3.09
amostra 6	2.22	6.00	9.27	622.45	0.37	1.42	2.24	3.05
média	2.26	6.00	9.06	623.45	0.33	1.34	2.14	2.95
desvio padrão	0.07	0.00	0.62	20.61	0.04	0.10	0.12	0.14

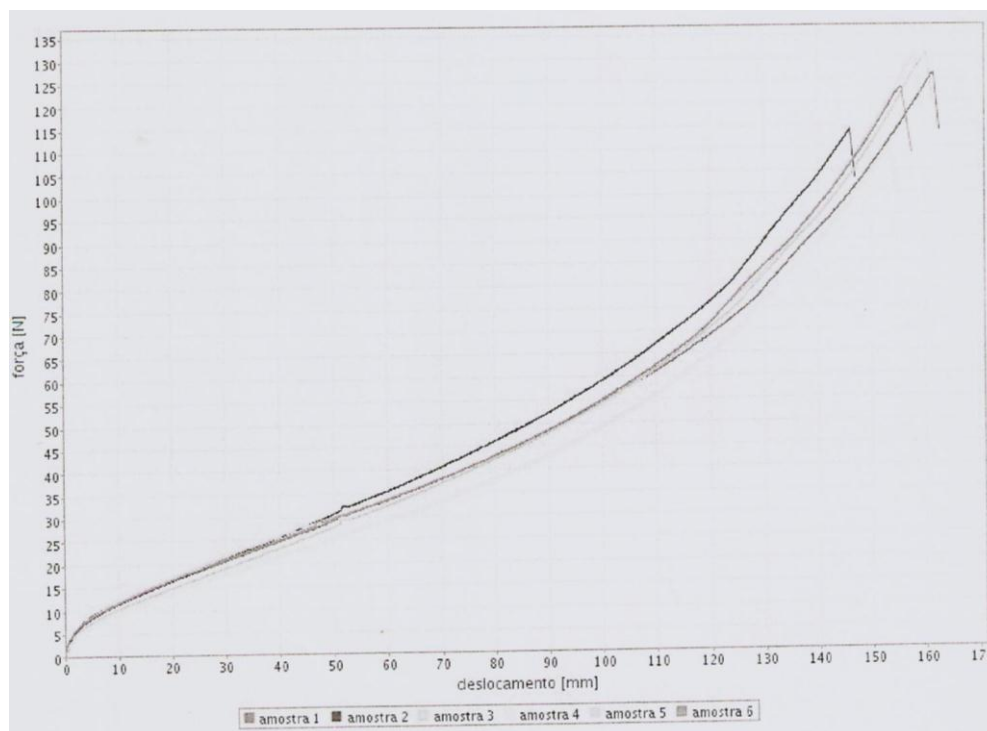


Figura 112 - Ficha de resultados de carga na rotura relativo à mistura de referência 11 – N383/NBR envelhecida com 20 phr EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais.

Relatório do Teste 12380

produto BORRACHA
amostra REF12
método de teste Solas: carga e alongamento na rotura
norma EN 12803
data 2012-05-28 13:57:18
utilizador ctc
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	largura (mm)	carga na rotura (Mpa) (Mpa)	alongame- nto na rotura (%)	carga a 5% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 100% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 200% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 300% do alongame- nto (Mpa)
amostra 1	2.47	6.00	11.15	561.91	0.35	1.20	2.10	3.26
amostra 2	2.37	6.00	12.74	589.41	0.33	1.36	2.42	3.70
amostra 3	2.31	6.00	14.44	599.56	0.35	1.38	2.48	3.85
amostra 4	2.23	6.00	12.19	572.29	0.37	1.52	2.65	3.99
amostra 5	2.30	6.00	11.45	532.63	0.36	1.36	2.44	3.81
amostra 6	2.04	6.00	10.24	535.74	0.35	1.43	2.51	3.82
média	2.29	6.00	12.03	565.26	0.35	1.37	2.43	3.74
desvio padrão	0.13	0.00	1.33	25.02	0.01	0.10	0.17	0.23

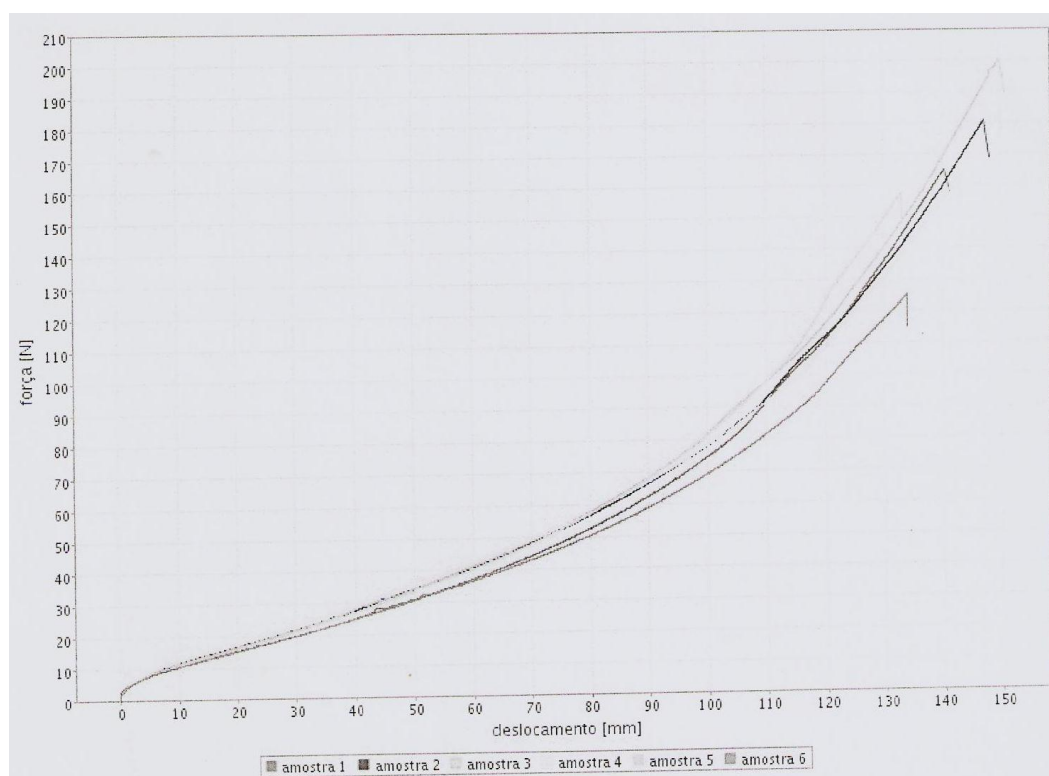


Figura 113 - Ficha de resultados de carga na rotura relativo à mistura de referência 12 – L120/SBR envelhecida com 20 phr EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais e amostras 4, 5, 6: provetes transversais).

ANEXO G – Ensaio de carga e alongamento na rotura relativos às solas

Relatório do Teste 12641

produto BORRACHA
amostra REF1
método de teste Solas: carga e alongamento na rotura
norma EN 12803
data 2012-07-06 14:35:53
utilizador ctc
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	largura (mm)	carga na rotura (Mpa) (Mpa)	alongame- nto na rotura (%)	carga a 5% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 100% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 200% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 300% do alongame- nto (Mpa)
amostra 1	2.14	6.00	23.66	567.04	0.31	1.39	2.89	5.41
amostra 2	2.12	6.00	23.90	559.38	0.32	1.41	3.00	5.62
amostra 3	2.19	6.00	22.04	554.30	0.25	1.33	2.80	5.26
média	2.15	6.00	23.20	560.24	0.29	1.38	2.90	5.43
desvio padrão	0.03	0.00	0.83	5.24	0.03	0.03	0.08	0.15

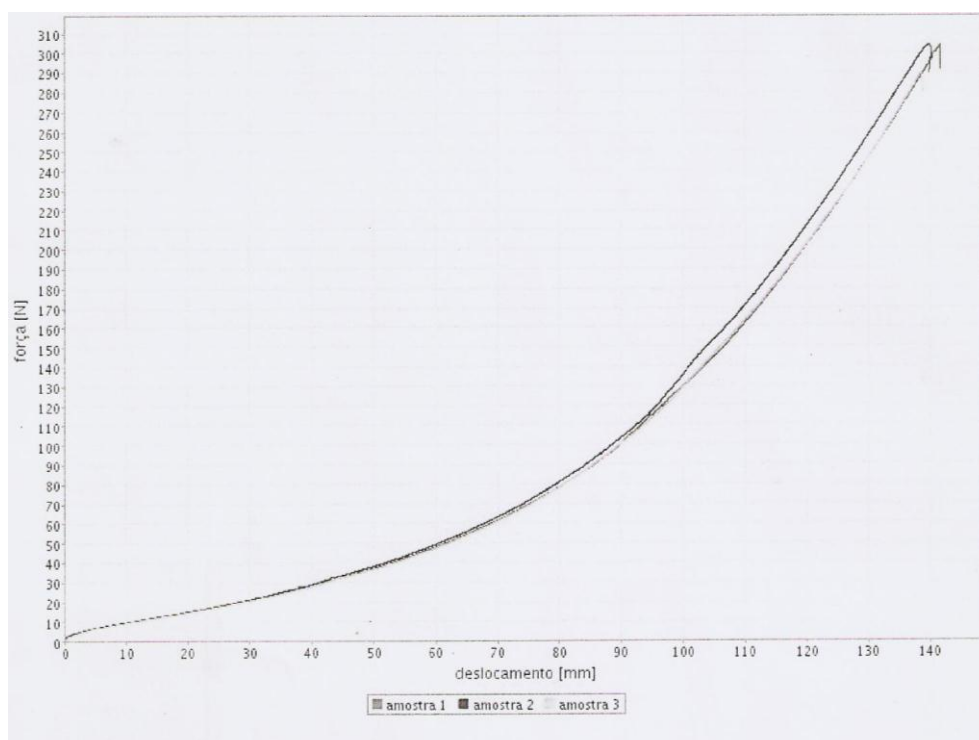


Figura 114 - Ficha de resultados de tração relativo à mistura de referência 1 - L159/NR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes transversais).

Relatório do Teste 12642

produto BORRACHA
amostra REF2
método de teste Solas: carga e alongamento na rotura
norma EN 12803
data 2012-07-06 15:04:31
utilizador ctc
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	largura (mm)	carga na rotura (Mpa) (Mpa)	alongamento na rotura (%)	carga a 5% do alongamento (Mpa)	módulo a 100% do alongamento (Mpa)	módulo a 200% do alongamento (Mpa)	módulo a 300% do alongamento (Mpa)
amostra 1	2.19	6.00	16.55	530.90	0.29	1.37	2.61	4.56
amostra 2	2.18	6.00	18.63	547.16	0.38	1.41	2.64	4.70
amostra 3	2.12	6.00	15.86	508.65	0.30	1.29	2.50	4.62
média	2.16	6.00	17.02	528.90	0.32	1.36	2.58	4.63
desvio padrão	0.03	0.00	1.18	15.79	0.04	0.05	0.06	0.06

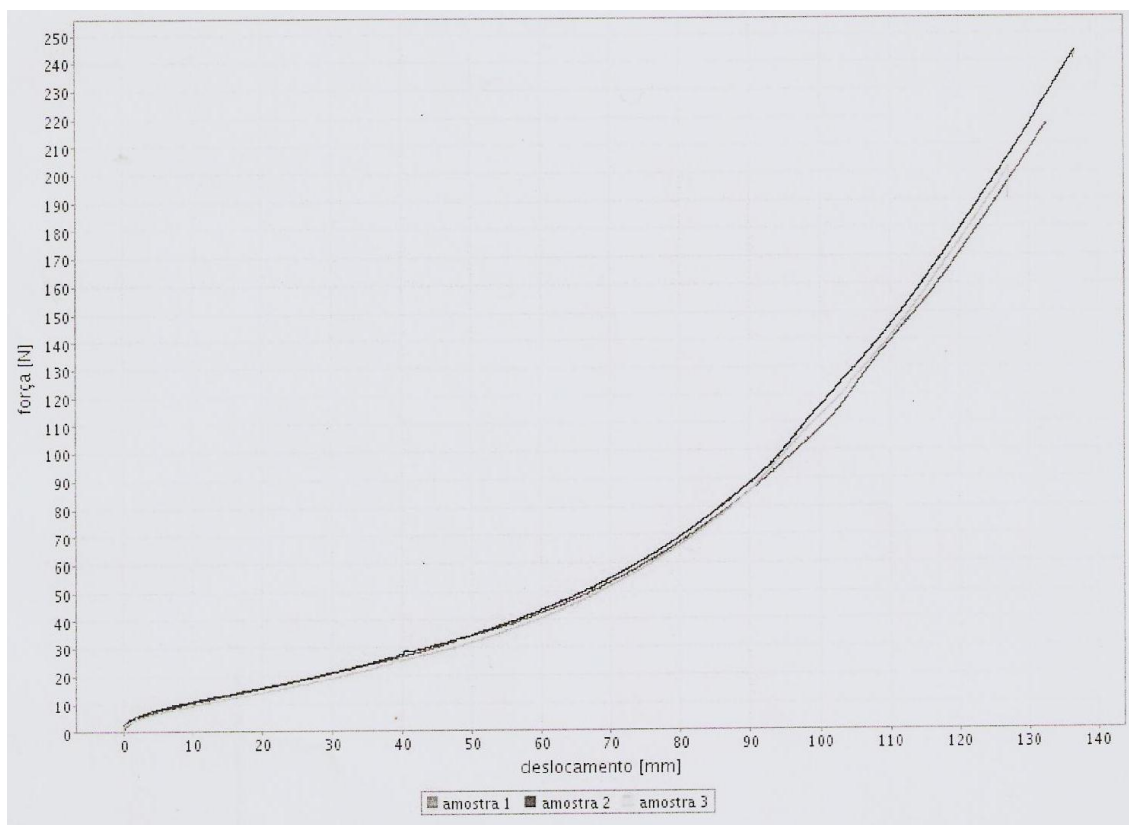


Figura 115 - Ficha de resultados de tração relativo à mistura de referência 2 - L159/NR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes transversais).

Relatório do Teste 12643

produto BORRACHA
amostra REF3
método de teste Solas: carga e alongamento na rotura
norma EN 12803
data 2012-07-06 15:31:09
utilizador ctc
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	largura (mm)	carga na rotura (Mpa) (Mpa)	alongame- nto na rotura (%)	carga a 5% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 100% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 200% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 300% do alongame- nto (Mpa)
amostra 1	2.22	6.00	9.46	560.76	0.27	1.06	1.91	2.95
amostra 2	2.25	6.00	8.62	512.97	0.31	1.07	2.01	3.24
amostra 5	2.89	6.00	10.29	546.18	0.37	1.96	3.36	4.59
média	2.45	6.00	9.46	539.97	0.32	1.36	2.43	3.59
desvio padrão	0.31	0.00	0.68	20.00	0.04	0.42	0.66	0.72

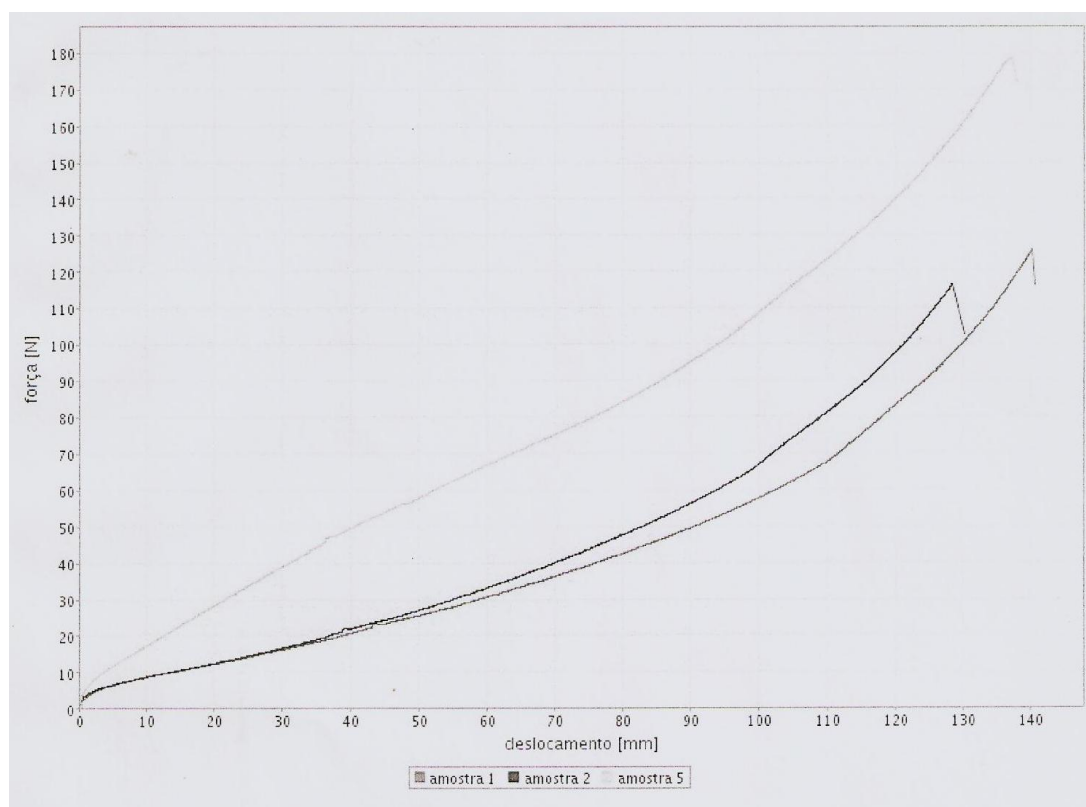


Figura 116 - Ficha de resultados de tração relativo à mistura de referência 3 – N383/NBR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2, 5: provetes transversais).

Relatório do Teste 12644

produto BORRACHA
amostra REF4
método de teste Solas: carga e alongamento na rotura
norma EN 12803
data 2012-07-06 16:01:38
utilizador ctc
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	largura (mm)	carga na rotura (Mpa) (Mpa)	alongamento na rotura (%)	carga a 5% do alongamento (Mpa)	módulo a 100% do alongamento (Mpa)	módulo a 200% do alongamento (Mpa)	módulo a 300% do alongamento (Mpa)
amostra 1	2.36	6.00	7.53	520.69	0.40	1.66	2.89	4.07
amostra 3	2.27	6.00	8.57	523.63	0.43	1.65	2.88	4.10
amostra 4	3.65	6.00	8.63	601.98	0.39	1.66	2.75	3.75
média	2.76	6.00	8.24	548.77	0.41	1.66	2.84	3.97
desvio padrão	0.63	0.00	0.50	37.64	0.02	0.00	0.06	0.16

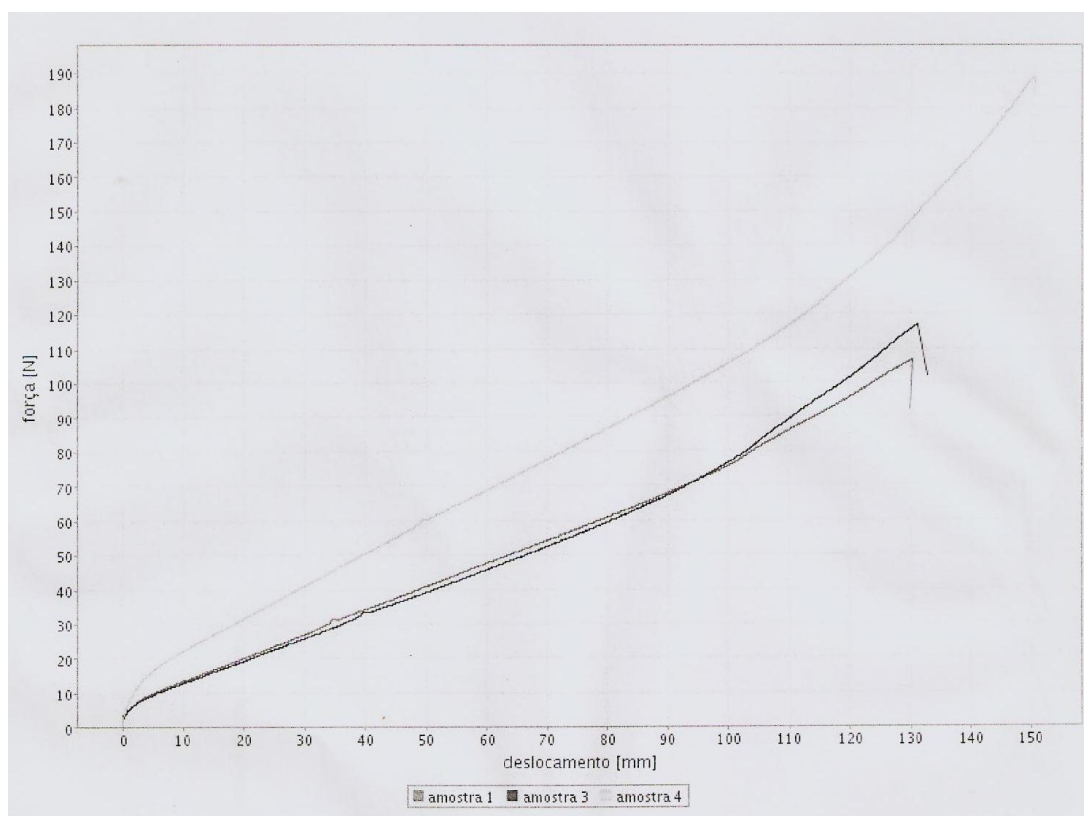


Figura 117 - Ficha de resultados de tração relativo à mistura de referência 4 -N383/NBR com 20 phr de EVA (amostras 1, 3, 4: provetes transversais).

Relatório do Teste 12645

produto BORRACHA
amostra REF5
método de teste Solas: carga e alongamento na rotura
norma EN 12803
data 2012-07-06 16:33:16
utilizador ctc
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	largura (mm)	carga na rotura (Mpa) (Mpa)	alongame- nto na rotura (%)	carga a 5% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 100% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 200% do alongame- nto (Mpa)	módulo a 300% do alongame- nto (Mpa)
amostra 1	2.06	6.00	11.39	639.68	0.17	0.70	1.31	2.11
amostra 2	2.33	6.00	10.24	556.09	0.28	0.83	1.63	2.76
amostra 3	2.11	6.00	9.69	586.88	0.20	0.67	1.27	2.11
média	2.17	6.00	10.44	594.22	0.22	0.73	1.40	2.33
desvio padrão	0.12	0.00	0.71	34.52	0.05	0.07	0.16	0.31

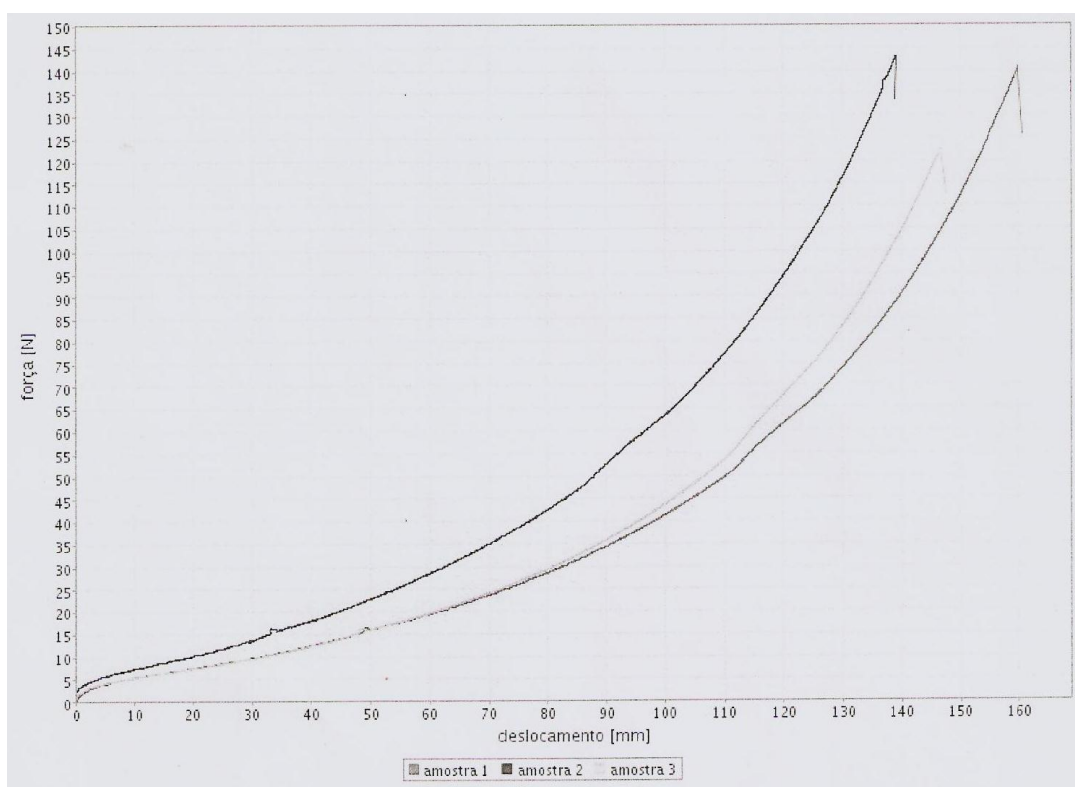


Figura 118 - Ficha de resultados de tração relativo à mistura de referência 5 – L120/SBR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes transversais).

Relatório do Teste 12646

produto BORRACHA
amostra REF6
método de teste Solas: carga e alongamento na rotura
norma EN 12803
data 2012-07-06 17:22:13
utilizador ctc
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	largura (mm)	carga na rotura (Mpa)	alongame- nto na rotura (%)	carga a 5% do alongamento (Mpa)	módulo a 100% do alongamento (Mpa)	módulo a 200% do alongamento (Mpa)	módulo a 300% do alongamento (Mpa)
amostra 1	2.04	6.00	8.07	542.54	0.25	0.97	1.78	2.81
amostra 2	2.03	6.00	9.14	581.51	0.30	1.09	1.91	2.92
amostra 3	2.19	6.00	7.61	568.43	0.33	1.06	1.75	2.64
média	2.09	6.00	8.27	564.16	0.30	1.04	1.81	2.79
desvio padrão	0.07	0.00	0.64	16.19	0.03	0.05	0.07	0.11

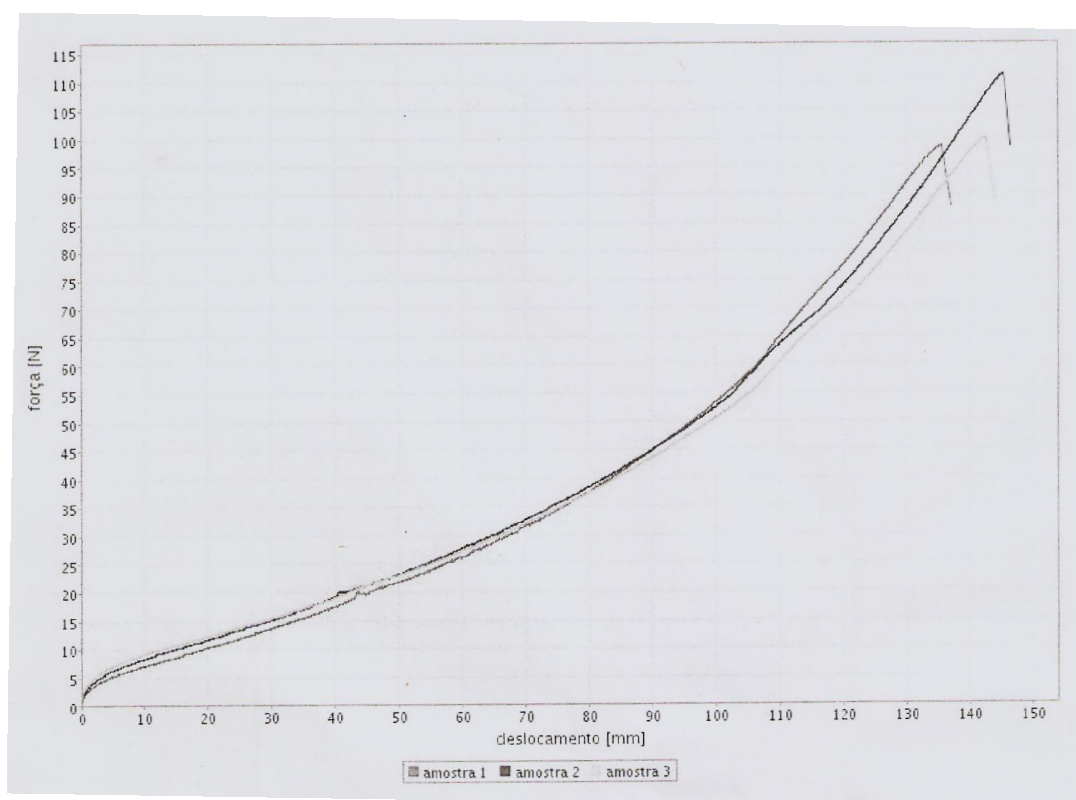


Figura 119 - Ficha de resultados de tração relativo à mistura de referência 5 – L120/SBR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes transversais).

ANEXO H – Ensaio de rasgamento nas solas

Relatório do Teste 12620

produto borracha
amostra REF1
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-07-05 12:27:54
utilizador ctc
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.27	23.63
amostra 2	2.29	27.13
amostra 3	2.23	19.43
média	2.26	23.40
desvio padrão	0.02	3.15

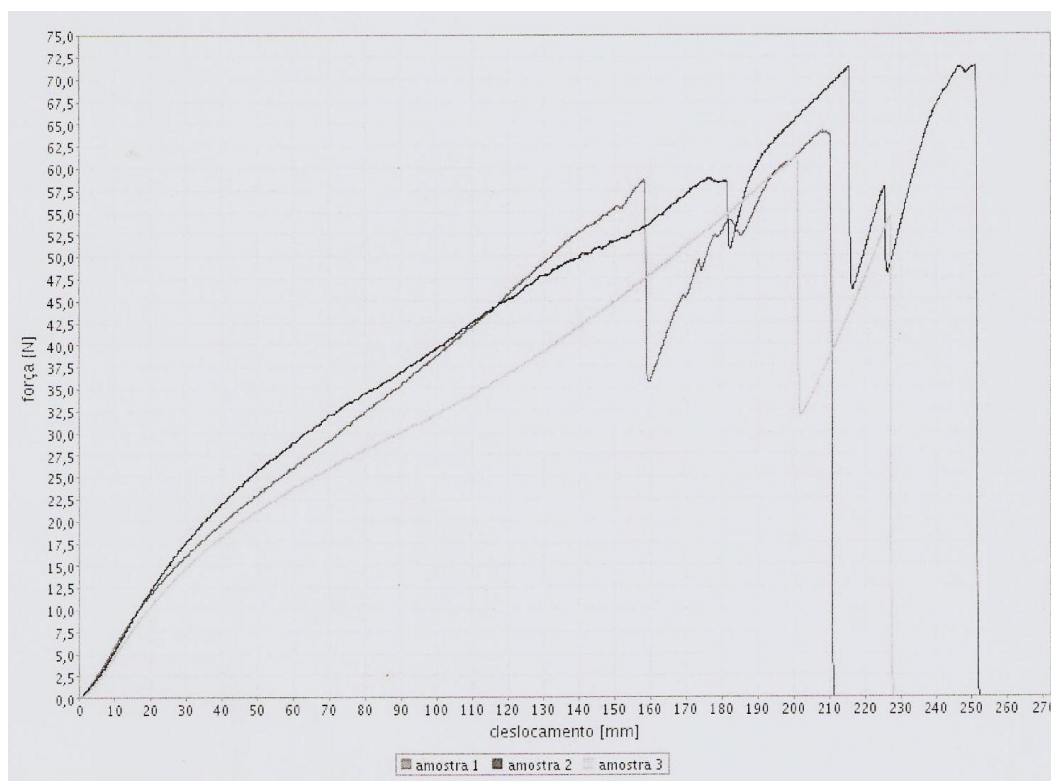


Figura 120 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 1 – L159/NR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais).

Relatório do Teste 12621

produto BORRACHA
amostra REF2
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-07-05 12:43:48
utilizador ctc
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.03	12.68
amostra 2	2.22	15.69
amostra 3	2.14	16.22
média	2.13	14.86
desvio padrão	0.08	1.56

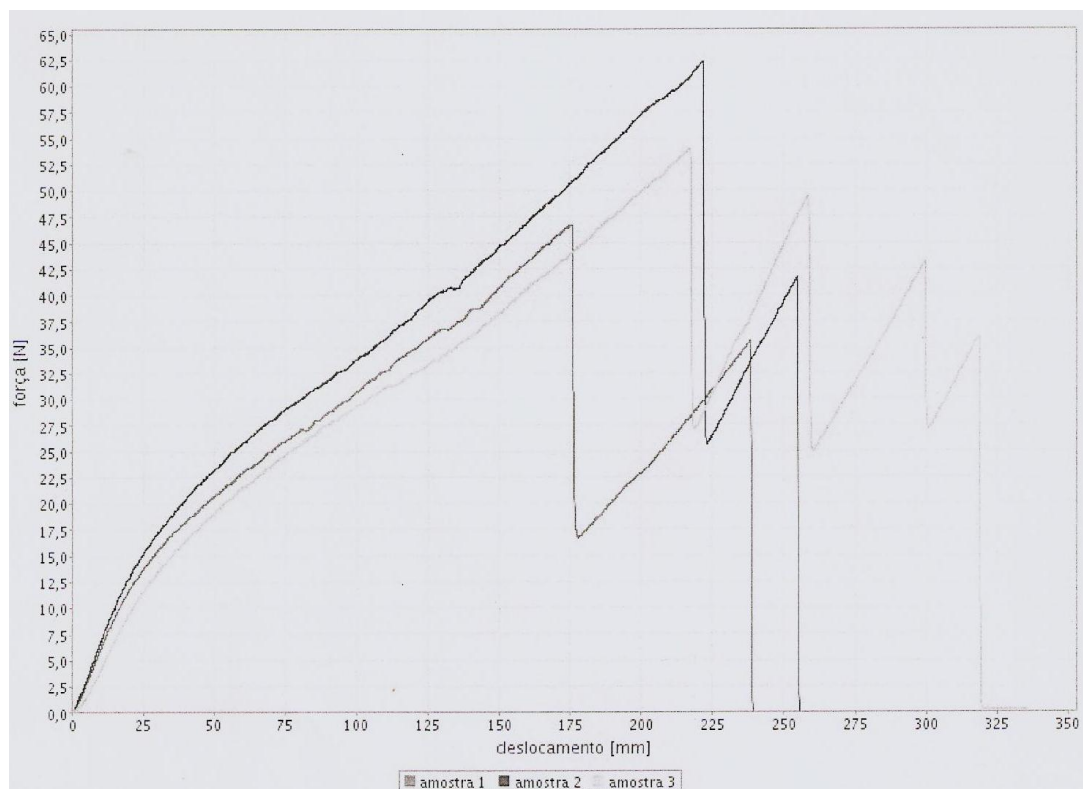


Figura 121 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 2 – L159/NR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais).

Relatório do Teste 12624

produto BORRACHA
amostra REF3
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-07-05 13:17:11
utilizador ctc
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.25	10.48
amostra 2	2.24	9.99
amostra 3	2.22	11.11
média	2.24	10.53
desvio padrão	0.01	0.46

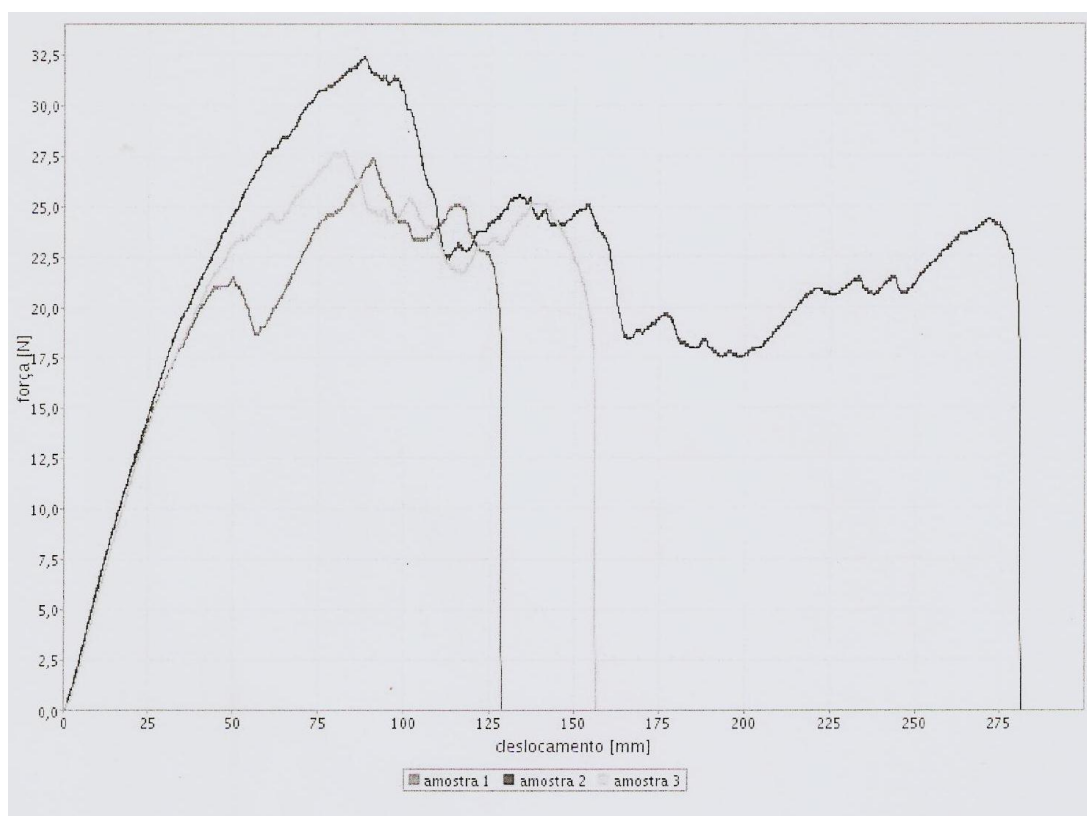


Figura 122 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 3 – N383/NBR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais).

Relatório do Teste 12625

produto BORRACHA
amostra REF4
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-07-05 13:29:58
utilizador ctc
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.21	10.02
amostra 2	2.18	12.14
amostra 3	2.13	8.77
média	2.17	10.31
desvio padrão	0.03	1.39

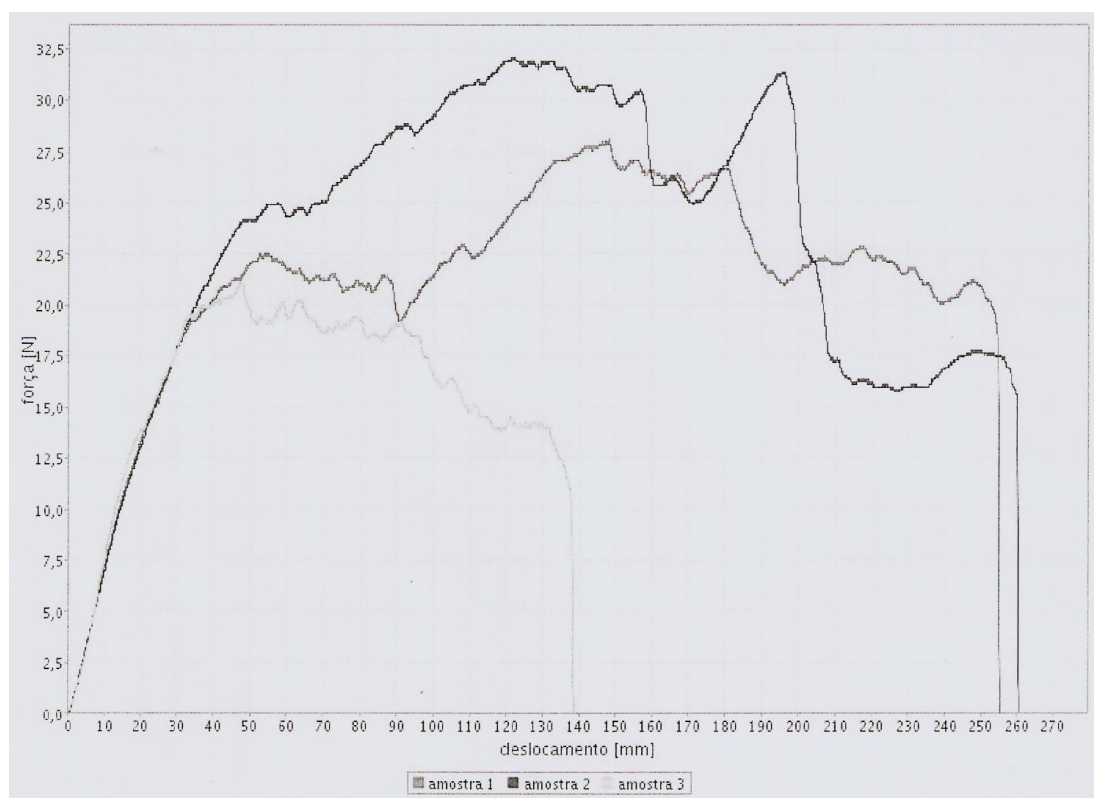


Figura 123 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 4 – L159/NR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais).

Relatório do Teste 12626

produto BORRACHA
amostra REF5
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-07-05 13:42:00
utilizador ctc
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.16	8.92
amostra 2	2.23	8.21
amostra 3	2.13	6.58
média	2.17	7.90
desvio padrão	0.04	0.98

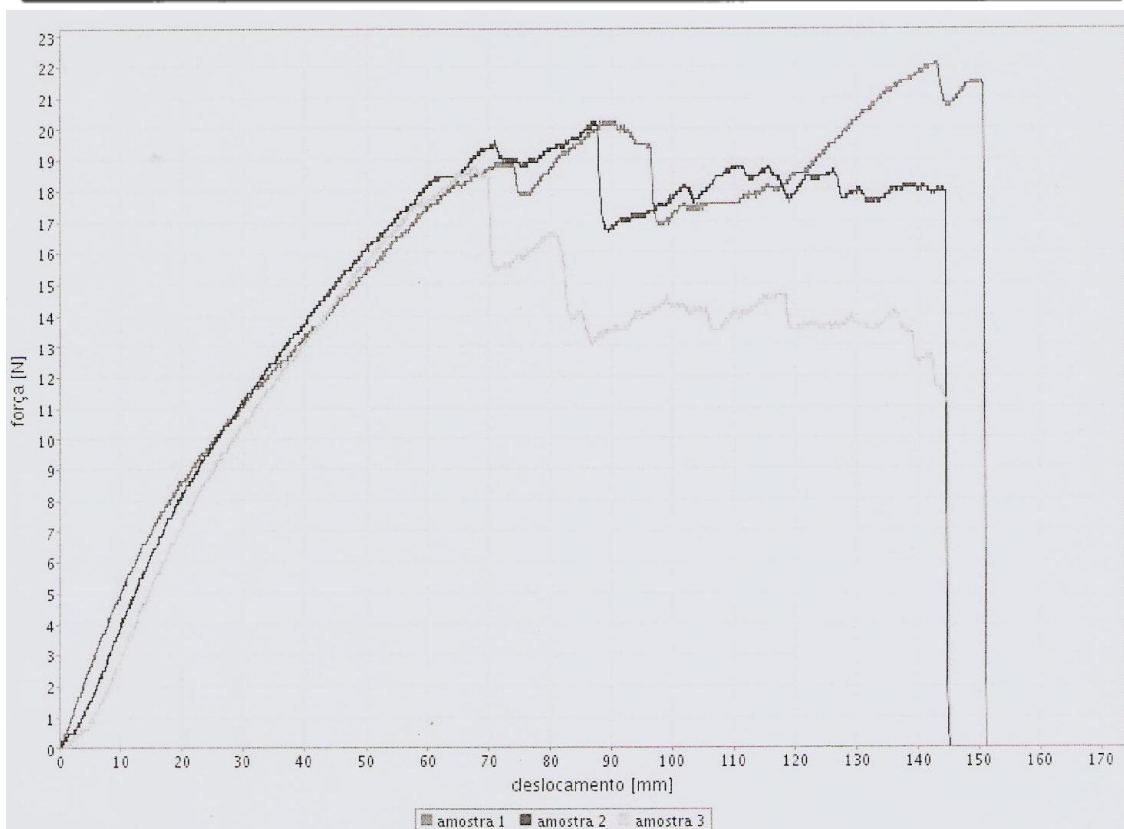


Figura 124 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 5 – L120/SBR com 0 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais).

Relatório do Teste 12627

produto BORRACHA
amostra REF6
método de teste Solas: rasgamento segundo espessura
norma EN 12771
data 2012-07-05 13:53:51
utilizador ctc
humidade 50.00 %
temperatura 23.00 °C

Resultados

	espessura (mm)	força mediana / espessura (N/mm)
amostra 1	2.02	11.91
amostra 2	2.06	7.90
amostra 3	2.17	11.36
média	2.08	10.39
desvio padrão	0.06	1.77

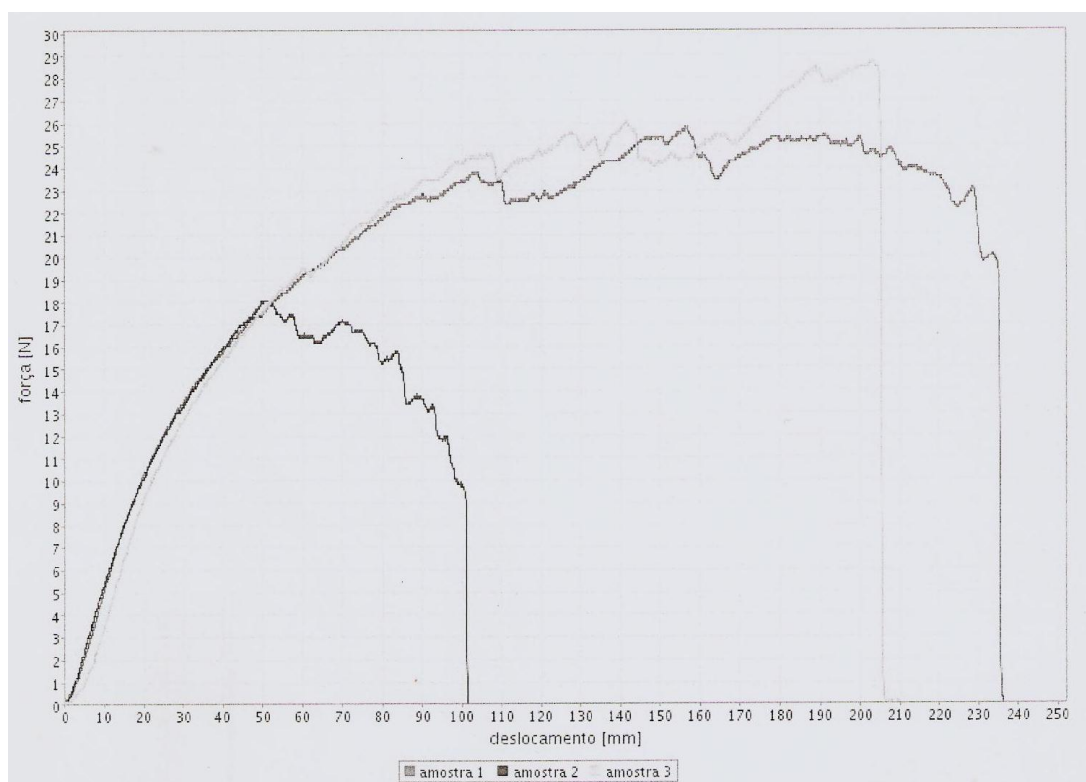


Figura 125 - Ficha de resultados de rasgamento relativo à mistura de referência 6 – L120/SBR com 20 phr de EVA (amostras 1, 2, 3: provetes longitudinais).

ANEXO I – Resultados brutos relativos à densidade das misturas nas placas.

Tabela 28 - Resultados brutos relativos à densidade das misturas nas placas.

Referência	Parâmetros	1ª amostra (g)	2ª amostra (g)	Densidade 1ª amostra (g.cm ⁻³)	Densidade 2ª amostra (g.cm ⁻³)	Densidade média (g.cm ⁻³)
1	P matéria	2,4894	2,0052	1,054	1,070	1,062
	P(pic+H2O)	78,2413	78,2413			
	P(pic+H2O+mat)	78,4374	78,3721			
	P (matéria +Pic)	33,0955	32,6061			
2	P matéria	2,1584	2,1372	1,060	1,070	1,065
	P(pic+H2O)	78,273	78,2998			
	P(pic+H2O+mat)	78,3943	78,1858			
	P (matéria +Pic)	32,7645	32,7433			
3	P matéria	1,6607	1,7084	1,056	1,053	1,054
	P(pic+H2O)	78,2735	78,2709			
	P(pic+H2O+mat)	78,361	78,3562			
	P (matéria +Pic)	32,2668	32,3145			
4	P matéria	2,0786	2,0343	1,154	1,154	1,154
	P(pic+H2O)	78,2463	78,2488			
	P(pic+H2O+mat)	78,5234	78,5204			
	P (matéria +Pic)	32,6847	32,6404			
5	P matéria	2,0023	1,7777	1,163	1,186	1,174
	P(pic+H2O)	78,2475	78,1999			
	P(pic+H2O+mat)	78,5281	78,4782			
	P (matéria +Pic)	32,6084	32,3838			
6	P matéria	2,2274	2,2612	1,128	1,126	1,127
	P(pic+H2O)	78,2712	78,2609			
	P(pic+H2O+mat)	78,5239	78,5147			
	P (matéria +Pic)	32,8335	32,8673			
7	P matéria	2,4571	2,2222	1,079	1,077	1,078
	P(pic+H2O)	78,2663	78,2727			
	P(pic+H2O+mat)	78,4469	78,4318			
	P (matéria +Pic)	33,0632	32,8283			
8	P matéria	2,0045	2,5303	1,087	1,087	1,087
	P(pic+H2O)	78,231	78,2449			
	P(pic+H2O+mat)	78,3914	78,4472			
	P (matéria +Pic)	32,6106	33,1364			
9	P matéria	2,0671	2,0708	1,064	1,052	1,058
	P(pic+H2O)	78,2582	78,272			
	P(pic+H2O+mat)	78,3822	78,3749			
	P (matéria +Pic)	32,6732	32,6769			

ANEXO J – Resultados brutos relativos à densidade das misturas nas placas envelhecidas.

Tabela 29 - Resultados brutos relativos à densidade das misturas nas placas envelhecidas.

Referência	Parâmetros	1ª amostra (g)	2ª amostra (g)	Densidade 1ª amostra (g.cm ⁻³)	Densidade 2ª amostra (g.cm ⁻³)	Densidade média (g.cm ⁻³)
10	P matéria	2,5579	2,2026	1,037	1,026	1,031
	P(pic+H2O)	78,2345	78,2948			
	P(pic+H2O+mat)	78,3256	78,3504			
	P (matéria +Pic)	33,164	32,8087			
11	P matéria	1,8209	2,8334	1,125	1,105	1,115
	P(pic+H2O)	78,2579	78,2588			
	P(pic+H2O+mat)	78,4609	78,5282			
	P (matéria +Pic)	32,427	33,4395			
12	P matéria	2,9902	2,1486	1,025	1,054	1,040
	P(pic+H2O)	78,2764	78,2786			
	P(pic+H2O+mat)	78,3504	78,3883			
	P (matéria +Pic)	33,5963	32,7547			

ANEXO K – Resultados brutos relativos à abrasão das misturas nas placas.

Tabela 30 - Resultados brutos relativos à abrasão das misturas nas placas.

Referência	Antes	Depois	Perda de massa (g)	Perda de massa (mg)	Média	Densidade média (g.cm ⁻³)	Abrasão (mm ³)
1.1	1,5606	1,4217	0,1389	139	141	1,062	137
1.2	1,5715	1,4267	0,1448	145			
1.3	1,5669	1,4284	0,1385	139			
2.1	1,4832	1,3073	0,1759	176	182	1,065	176
2.2	1,4876	1,3026	0,1850	185			
2.3	1,4595	1,2754	0,1841	184			
3.1	1,5122	1,3231	0,1891	189	182	1,054	178
3.2	1,5089	1,3385	0,1704	170			
3.3	1,5005	1,3141	0,1864	186			
4.1	1,6012	1,4323	0,1689	169	172	1,154	153
4.2	1,5916	1,4181	0,1735	174			
4.3	1,5815	1,4087	0,1728	173			
5.1	1,5963	1,4070	0,1893	189	190	1,174	167
5.2	1,6062	1,4122	0,1940	194			
5.3	1,5922	1,4049	0,1873	187			
6.1	1,6265	1,4268	0,1997	200	189	1,127	172
6.2	1,6074	1,4206	0,1868	187			
6.3	1,6117	1,4327	0,1790	179			
7.1	1,6179	1,4836	0,1343	134	146	1,078	139
7.2	1,6055	1,4525	0,1530	153			
7.3	1,6276	1,4772	0,1504	150			
8.1	1,6041	1,4239	0,1802	180	180	1,087	170
8.2	1,6025	1,4228	0,1797	180			
8.3	1,5857	1,4070	0,1787	179			
9.1	1,6153	1,4174	0,1979	198	200	1,058	195
9.2	1,6190	1,4157	0,2033	203			
9.3	1,5967	1,3965	0,2002	200			

ANEXO L – Resultados brutos relativos à abrasão das misturas nas placas envelhecidas.

Tabela 31 - Resultados brutos relativos à abrasão das misturas nas placas envelhecidas.

Referência	Antes	Depois	Perda de massa (g)	Perda de massa (mg)	Perda de massa média (mg)	Densidade média (g.cm ⁻³)	Abrasão (mm ³)
10.1	1,5097	1,3409	0,1688	169			
10.2	1,4912	1,3197	0,1715	172	175	1,03	178
10.3	1,5111	1,3268	0,1843	184			
11.1	1,7387	1,5263	0,2124	212			
11.2	2,0778	1,8866	0,1912	191	199	1,12	187
11.3	2,0934	1,9004	0,193	193			
12.3	1,7361	1,5417	0,1944	194			
12.4	2,1065	1,8829	0,2236	224	213	1,04	215
12.5	2,0277	1,8072	0,2205	221			

ANEXO M – Resultados brutos relativos à densidade das misturas nas solas.

Tabela 32 Resultados brutos relativos à densidade das misturas nas solas.

Referência	Parâmetros	1º amostra (g)	2º amostra (g)	Densidade 1º amostra (g.cm ⁻³)	Densidade 2º amostra (g/cm ⁻³)	Densidade média (g/cm ⁻³)
1	P matéria	2,0408	2,5247	1,061	1,069	1,065
	P(pic+H2O)	78,2521	78,2181			
	P(pic+H2O+mat)	78,3688	78,3817			
	P (matéria +Pic)	32,6469	33,1308			
2	P matéria	2,2522	1,8377	1,074	1,064	1,069
	P(pic+H2O)	78,2261	78,2315			
	P(pic+H2O+mat)	78,3805	78,3426			
	P (matéria +Pic)	32,8583	32,4438			
3	P matéria	2,3135	2,5273	1,112	1,115	1,113
	P(pic+H2O)	78,2277	78,2223			
	P(pic+H2O+mat)	78,4614	78,4822			
	P (matéria +Pic)	32,9196	33,1334			
4	P matéria	1,9302	2,2512	1,136	1,136	1,136
	P(pic+H2O)	78,2176	78,2347			
	P(pic+H2O+mat)	78,4483	78,5038			
	P (matéria +Pic)	32,5363	32,8573			
5	P matéria	1,9258	1,9079	1,084	1,086	1,085
	P(pic+H2O)	78,2451	78,2263			
	P(pic+H2O+mat)	78,3948	78,3781			
	P (matéria +Pic)	32,5319	32,514			
6	P matéria	1,9821	2,5247	1,075	1,069	1,072
	P(pic+H2O)	78,2542	78,2181			
	P(pic+H2O+mat)	78,3928	78,3817			
	P (matéria +Pic)	32,5882	33,1308			

ANEXO N – Resultados brutos relativos à dureza das misturas nas placas e nas solas.

Tabela 33 - Resultados brutos relativos à dureza das misturas nas placas.

Referência/Medições (ShA)	1	2	3	4	5	Dureza média (ShA)	Desvio padrão
1	55	54	53	57	55	54,8	1,3
2	60	59	59	60	59	59,4	0,5
3	61	62	62	61	62	61,6	0,5
4	57	57	58	56	58	57,2	0,7
5	62	63	62	60	62	61,8	1,0
6	63	59	62	62	62	61,6	1,4
7	57	55	55	57	56	56,0	0,9
8	57	59	56	57	56	57,0	1,1
9	60	58	59	57	58	58,4	1,0
10	59	57	58	57	55	56,8	1,3
11	63	61	61	63	64	62,4	1,2
12	61	60	60	61	59	60,2	0,7

Tabela 34 - Resultados brutos relativos à dureza das misturas nas solas.

Referência/Medições (ShA)	1	2	3	4	5	Dureza média (ShA)	Desvio padrão
1	57	56	56	57	55	56,2	0,7
2	61	59	57	61	61	59,8	1,6
3	59	57	58	61	60	59,0	1,4
4	61	63	61	64	59	61,6	1,7
5	54	55	54	54	56	54,6	0,8
6	59	60	60	60	56	59,0	1,5

ANEXO O – Resultados brutos relativos à abrasão das misturas nas solas.

Tabela 35 - Resultados para o ensaio de abrasão nos provetes provenientes das solas.

Referência	Antes	Depois	Perda de massa (g)	Perda de massa (mg)	Média	Densidade média (g.cm ⁻³)	Abrasão (mm ³)
1.1	1,4617	1,3287	0,1330	133	136	1,069	130
1.2	1,4386	1,3038	0,1348	135			
1.3	1,4392	1,2982	0,1410	141			
2.1	1,3321	1,1509	0,1812	181	178	1,064	171
2.2	1,3338	1,1473	0,1865	187			
2.3	1,3171	1,1495	0,1676	168			
3.1	1,6111	1,4118	0,1993	199	187	1,113	171
3.2	1,6189	1,4357	0,1832	183			
3.3	1,5766	1,3988	0,1778	178			
4.1	1,3974	1,2165	0,1809	181	192	1,136	172
4.2	1,3845	1,1935	0,1910	191			
4.3	1,4134	1,2105	0,2029	203			
5.1	1,4741	1,3242	0,1499	150	147	1,085	139
5.2	1,4654	1,3184	0,1470	147			
5.3	1,5188	1,3741	0,1447	145			
6.1	1,3783	1,2035	0,1748	175	178	1,072	170
6.2	1,3620	1,1875	0,1745	175			
6.3	1,3669	1,1814	0,1855	186			